

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PRODUÇÃO VEGETAL

CAROLINE CÂNDIDA MARTINS

**POTÁSSIO: FONTES ALTERNATIVAS, TRATAMENTOS TÉRMICOS E
DISPONIBILIDADE PARA PLANTAS DE MILHO (*Zea Mays* L.)**

ALEGRE – ES

2014

CAROLINE CÂNDIDA MARTINS

**POTÁSSIO: FONTES ALTERNATIVAS, TRATAMENTOS TÉRMICOS E
DISPONIBILIDADE PARA PLANTAS DE MILHO (*Zea Mays* L.)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal na área de concentração Solos e Nutrição de Plantas.

Orientador: Prof. Dr. Felipe Vaz Andrade

ALEGRE – ES

2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)

(Biblioteca Setorial de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Martins, Caroline Cândida, 1988-

M386p Potássio: Fontes alternativas, tratamentos térmicos e disponibilidade para plantas de milho (Zeamays L.)/Caroline Cândida Martins. – 2014.

82f. : il.

Orientador: Felipe Vaz Andrade.

Coorientador: Diego Lang Burak.

Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias.

1. Fertilizantes potássicos. 2. Plantas – nutrição. 3. Ácido cítrico. 4. Termopotássio. 5. Solubilidade. I. Andrade, Felipe Vaz. II. Burak, Diego Lang. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias. IV. Título.

CDU: 63

CAROLINE CÂNDIDA MARTINS

**POTÁSSIO: FONTES ALTERNATIVAS, TRATAMENTOS TÉRMICOS E
DISPONIBILIDADE PARA PLANTAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal na área de concentração Solos e Nutrição de Plantas.

Aprovada em 28 de Fevereiro de 2014.

Prof. Dr. Felipe Vaz Andrade
Centro de Ciências Agrárias – UFES
(Orientador)

Prof. Dr. Diego Lang Burak
Centro de Ciências Agrárias – UFES
(Coorientador)

Prof. Dr. Renato Ribeiro Passos
Centro de Ciências Agrárias – UFES

Prof. Dr. Otacílio José Passos Rangel
Instituto Federal do Espírito Santo - IFES

DEDICO

Aos meus pais, Vanilda Maria Cândida Martins e José de Souza Martins.

Ao meu irmão, Douglas Cândido Martins, ao meu namorado Fabrício Heleno da Silva e a todos os meus familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, aquele que me guia, acompanha, protege, ilumina, dá força e me abençoa.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo financiamento da bolsa.

À Universidade Federal do Espírito Santo, em especial, ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, pela oportunidade de realização deste curso.

Ao professor e orientador Felipe Vaz Andrade, pela confiança em mim depositada e pelo exemplo como profissional.

Ao professor e coorientador Diego Lang Burak e ao professor Renato Ribeiro Passos, pelos conselhos, opiniões e pela convivência.

Ao Professor Hugo Alberto Ruiz e ao Doutorando Paulinho, pelos ensinamentos, pela ajuda com as estatísticas.

Aos técnicos do Laboratório de Solos do CCAUFES, Soninha, Marcelo e Maraboti, pelo auxílio com os equipamentos, pelas dúvidas sanadas quanto às análises.

A todos os meus amigos e companheiros do Curso de Pós-Graduação, em especial Fabrício Marinho Lisboa, Ana Cláudia do Nascimento, Danilo Andrade, Bruna Marcatti e Aldemar Polonini, pelo companheirismo e pelas Gargalhadas.

Aos amigos Ramires, Fabrício, Eduardo, Lucas Satiro, Paulinho, Laís, Fabiano e tantos outros, que direta ou indiretamente me auxiliaram nesta jornada.

Aos meus companheiros e amigos Paula Mauri, Geovana Cola, Sueley, Abel Fonseca, Alice Rodrigues, Flanderlon Costa, Ueverton Pimentel, Paula Rodrigues e Tiago Sousa, por todos os momentos divertidos que eles me proporcionaram que não foram poucos.

A todos os meus familiares, que sempre me apoiaram e compreenderam minha ausência.

Ao meu namorado, Fabrício Heleno da Silva, pelo amor, carinho, força e compreensão.

E a todos que, pararam para ler este trabalho, muito obrigada.

RESUMO GERAL

MARTINS, Caroline Cândida; Msc. Produção Vegetal, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, fevereiro de 2014.
Potássio: fontes alternativas, tratamentos térmicos e disponibilidade para plantas de milho (*Zea Mays* L.). Orientador Prof. Dr. Felipe Vaz Andrade. Coorientador Prof. Dr. Diego Lang Burak.

Nosso país é um dos principais produtores agrícolas do mundo e altamente dependente da importação de fertilizantes, principalmente o potássio. Visando reduzir essa dependência, materiais provenientes de rochas para fornecimento desse elemento estão sendo testados. Este estudo foi dividido em dois experimentos: um experimento em laboratório e um em casa de vegetação. O experimento em laboratório teve por objetivo avaliar os diferentes tipos de tratamentos térmicos e extratores, associados a fontes alternativas de potássio, no aumento da disponibilidade de K. O ensaio foi realizado num delineamento experimental inteiramente casualizado num esquema fatorial 4 x 5 x 3, com quatro repetições. Os fatores estudados foram: quatro fontes alternativas de potássio (verdete, fonolito, gnaisse e granito); cinco tratamentos térmicos (radiação em forno micro-ondas; autoclavagem; aquecimento em forno mufla com resfriamento rápido; aquecimento em forno mufla com resfriamento lento; e o material *in natura*); e três extratores: água, ácido cítrico 2 % e solução Mehlich-1. As extrações foram realizadas utilizando 4 g das fontes alternativas, adicionando-se 40 mL de cada extrator, as amostras foram agitadas, centrifugadas, filtradas e avolumadas. Foram realizadas seis extrações sucessivas e determinada a concentração de potássio nos extratos. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, sendo seus efeitos desdobrados em contrastes ortogonais. O experimento em casa de vegetação teve por objetivo avaliar o efeito da utilização de fontes alternativas de potássio, submetidas a tratamentos térmicos, no fornecimento de potássio para plantas de milho (*Zea mays* L.). O delineamento experimental adotado foi em

blocos casualizados, em um esquema fatorial $(3 \times 5) + 1$, sendo três fontes alternativas de K (verdete, fonolito e granito), submetidas à cinco diferentes tratamentos (aquecimento em forno mufla com resfriamento lento, aquecimento em forno mufla com resfriamento rápido, radiação em forno micro-ondas, autoclavagem, e o material *in natura*). As fontes alternativas foram comparadas com o cloreto KCl. Amostras de solo contendo 2 dm³ de TFSA, foram incubadas durante 20 dias. Após a adubação, em cada vaso foram aplicadas as fontes alternativas de potássio. Realizou-se o plantio com cinco sementes de milho e posterior desbaste, deixando três plantas por vaso. Decorridos 40 dias da semeadura, foi realizado o corte da parte aérea das plantas, a coleta de amostras de solo para análise dos teores de potássio e separação das raízes. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e desdobrados em contrastes ortogonais. Observando os resultados obtidos nos experimentos de laboratório e casa de vegetação, podemos concluir que a fonte alternativa e proporcionou melhores resultados e que possui potencial agrônomo para ser utilizada como fonte alternativa de potássio foi o fonolito. Utilizando o fonolito como fonte alternativa de nutrientes, o tratamento térmico que proporcionou melhores resultados foi o com aquecimento em forno mufla, principalmente quando o resfriamento foi realizado lentamente.

PALAVRAS-CHAVE: termopotássio, nutrição, rochas potássicas.

GENERAL ABSTRACT

MARTINS, Caroline Cândida; Msc. Vegetable Production, Center of Agrarian Sciences of the Federal University of Espírito Santo, February 2014. **Potassium: alternate sources, thermic treatments and availability for maize plants (*Zea Mays* L.).** Advisor Prof. Dr. Felipe Vaz Andrade. Co advisor Prof. Dr. Diego Lang Burak.

Our country is one of the most important agricultural producers in the world and it is highly dependent on fertilizers importation, mainly potassium. Aiming to reduce this dependency, material originated from rocks is being tested for this element supply. This study was divided into two experiments: one laboratory experiment and another one in greenhouse. The laboratory experiment had as objective to evaluate the different types of thermic and extractor treatments, associated to alternate potassium sources, on the increase of K availability. The assay was carried out on an entirely randomized experimental design on a factorial scheme of 4 x 5 x 3, with four replicates. The studied factors were: four alternate sources of potassium (verdete, phonolite, gnaiss and granite); five thermic treatments (radiation in microwave oven; autoclave; heating in muffle furnace with slow cooling; and *in natura* material); and three extractors: water, citric acid 2% and Mehlich-1 solution. The extractions were carried out using 4 g of the alternate sources, adding 40 mL of each extractor, the samples were agitated, centrifuged, filtered and enlarged. Six successive extractions were carried out and the concentration of potassium in the extracts was determined. The obtained data were submitted to variance analysis and their effects were unfolded in orthogonal contrasts. The greenhouse experiment had as objective to evaluate the effect of alternate potassium sources usage, submitted to thermic treatments, on potassium supply to the maize plants (*Zea mays* L.). The adopted experimental design was the one in casualized blocks, in a factorial scheme (3 x 5) + 1, with three alternate K sources (verdete, phonolite and granite), submitted to five different treatments (Heating in muffle furnace with

slow cooling, heating in muffle furnace with fast cooling, radiation in microwave oven, autoclave and *in natura* material). The alternate sources were compared with chloride KCl. Soil samples containing 2 dm³ of TFSA, were incubated during 20 days. After fertilization, alternate potassium sources were applied in each vase. The planting with five maize seeds was carried out with posterior lopping, leaving three plants per vase. After 40 days of seeding the cut of the plants aerial part, the soil samples collection for analysis of potassium levels and roots separation were carried out. The data obtained were submitted to variance analysis and unfolded in orthogonal contrasts. Observing the results obtained on the laboratory and greenhouse experiments, we may conclude that the alternate source which promoted better results and that possesses agronomic potential to be used as alternate potassium source was phonolite. Using phonolite as alternate nutrients source, the thermic treatments which promoted better results was the one with muffle furnace heating, mainly when the cooling was carried out slowly.

KEY WORDS: thermopotash, nutrition, potassic rocks.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 1. Potássio extraído ao longo de seis extrações em cada um dos três extratores: Mehlich, ácido cítrico e água, para cada uma das fontes alternativas: granito, gnaiss, fonolito e verdet, independente dos tratamentos térmicos aplicados 52

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 1. Composição química das fontes alternativas de potássio 36

Tabela 2. Contrastes Ortogonais (C) aos quais foram submetidas às médias de concentração de K comparando as diferentes fontes alternativas de potássio 38

Tabela 3. Contrastes Ortogonais (C) aos quais foram submetidas às médias de concentração de potássio dentro de cada fonte alternativa 39

Tabela 4. Contrastes Ortogonais (C) aos quais foram submetidas às médias de concentração de K comparando os diferentes extratores dentro de cada fonte alternativa 39

Tabela 5. Concentração média de potássio extraído nas seis extrações das fontes alternativas em função dos tratamentos térmicos aplicados, em cada um dos extratores 40

Tabela 6. Contrastes médios das concentrações de potássio nas fontes alternativas submetidas aos diferentes tratamentos e extratores 42

Tabela 7. Contrastes médios das concentrações de potássio nas fontes alternativas submetidas aos diferentes tratamentos térmicos e extratores 44

Tabela 8. Contrastes médios das concentrações de potássio extraídas em cada um dos extratores, dentro de cada fonte alternativa 48

CAPÍTULO 3

Tabela 1. Caracterização química e física do Latossolo Vermelho Amarelo .. 64

Tabela 2. Descrição das doses aplicadas de cada uma das fontes de potássio utilizadas no experimento de casa de vegetação 66

Tabela 3. Contrastes ortogonais aos quais foram submetidas às médias de matéria seca de folhas, colmos e raízes; conteúdo de K nas folhas, colmos e raízes, teores de K no solo, comparando as fontes alternativas de potássio .. 66

Tabela 4. Contrastes ortogonais aos quais foram submetidas às médias de matéria seca de folhas, colmos e raízes; conteúdo de K nas folhas, colmos e raízes, teores de K no solo, comparando os tratamentos térmicos dentro de cada fonte alternativa de potássio 66

Tabela 5. Médias dos teores de potássio no solo e da produção de matéria seca, acúmulo de potássio nas folhas e colmos das plantas de milho, após 40 dias de experimento, em função das fontes alternativas utilizadas e dos tratamentos térmicos aos quais estas fontes foram submetidas 67

Tabela 6. Contrastes médios dos teores de K do solo e da produção de matéria seca da parte aérea (folha e colmo) e das raízes, acúmulo de K, na planta, comparando as fontes alternativas 68

Tabela 7. Contrastes médios dos teores de K do solo e da produção de matéria seca da parte aérea (folha e colmo) e das raízes, acúmulo de K, na planta, comparando as fontes alternativas 71

POTÁSSIO: FONTES ALTERNATIVAS, TRATAMENTOS TÉRMICOS E DISPONIBILIDADE PARA PLANTAS

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	iii
GENERAL ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii

CAPÍTULO 1 - SUPRIMENTO DE POTÁSSIO E USO DE FONTES ALTERNATIVAS NA AGRICULTURA BRASILEIRA

Dependência das fontes convencionais de potássio	12
Importância do potássio e de estudos sobre esse elemento	13
Rochas e minerais portadores de potássio	15
Tratamentos utilizados nas fontes alternativas de potássio	21
Referências	24

CAPÍTULO 2 – TRATAMENTOS TÉRMICOS E LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO EM FONTES ALTERNATIVAS

Resumo	33
Abstract	34
Introdução	35
Material e Métodos	36
Resultados e Discussão	40
Conclusões	53
Referências	54

CAPÍTULO 3 – POTÁSSIO, FONTES ALTERNATIVAS E TRATAMENTOS TÉRMICOS NO DESENVOLVIMENTO INICIAL DO MILHO (*Zea mays L.*)

Resumo	59
Abstract	60
Introdução	61
Material e Métodos	62
Resultados e Discussão	67
Conclusões	75
Referências	76

APÊNDICES

Apêndice 1. Análise de variância do potássio extraído dos materiais rochosos em função dos tratamentos aplicados em experimento de laboratório	82
---	----

Apêndice 2. Análise de variância do potássio extraído e massa seca das folhas, colmos e raízes do milho e do solo em experimento em casa de vegetação em função dos tratamentos aplicados	82
--	----

CAPÍTULO 1

SUPRIMENTO DE POTÁSSIO E USO DE FONTES ALTERNATIVAS NA AGRICULTURA BRASILEIRA

Dependência das fontes convencionais de potássio

O Brasil, que está entre os principais produtores agrícolas do mundo, é altamente dependente da importação de fertilizantes (Nascimento e Loureiro, 2004), especialmente de adubos potássicos.

O cloreto de potássio (KCl), o sulfato de potássio (K_2SO_4), o sulfato duplo de potássio e magnésio ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4$) e o nitrato de potássio (KNO_3), são as principais fontes de potássio utilizadas na agricultura (Potafos, 1996). Cerca de 90 % dos fertilizantes potássicos produzidos no mundo, são na forma de KCl, fertilizante mais utilizado na agricultura, correspondendo aproximadamente 90 % oriundo de importação (IBRAM, 2010).

O sulfato de potássio tem como vantagens o fornecimento de enxofre, além do potássio, e o fato de ser aceito na agricultura orgânica mesmo com restrições (Resende et al., 2006). Este apresenta de 50 a 52 % de K_2O e de 17 a 18 % de enxofre, solúveis em água (Costa e Campanhola, 1997; Malavolta *et al.*, 2002). Contudo, devido ao seu elevado preço, é pouco utilizado como adubo.

O sulfato duplo de potássio e magnésio apresenta 22 % de K_2O , 11 % de Mg e 22 a 23 % de S, solúveis em água (Malavolta et al., 2002). Esse fertilizante é normalmente obtido da langbeinita ($K_2Mg_2(SO_4)_3$), que é um importante mineral de potássio (Roberts, 2005). Tendo como vantagem o fornecimento de magnésio e enxofre, além do potássio e como desvantagem o baixo teor de K_2O , comparado as outras fontes convencionais.

O nitrato de potássio possui 44 % de K_2O e 13 % de N. O Chile possui a maior reserva desse fertilizante no mundo, no Deserto de Atacama, onde há cerca de 100 milhões de toneladas desse sal (Roberts, 2005). Esse fertilizante apresenta a vantagem de fornecer além do potássio o nitrogênio.

O cloreto de potássio, com 58 a 62 % de K_2O solúvel em água, é mais competitivo economicamente que os demais fertilizantes potássicos (Resende et al., 2006). Além do alto índice de importação de KCl, outra desvantagem é que ele apresenta alto índice salino, logo o risco de causar dano às sementes ou às plantas, é maior com aplicação localizada ou em períodos de seca (Korndorfer, 2006). O uso de altas doses de potássio com fertilizantes que apresentam alto índice salino como é o caso de KCl, ocasiona o aumento da salinidade no sulco de semeadura ou na região da rizosfera, dificultando a absorção de água e nutrientes pelas plantas (Echer et al., 2009).

Devido ao cenário brasileiro encontrado atualmente com relação à disponibilidade de fertilizantes potássicos, além do aumento da exploração de jazidas tradicionais, torna-se necessária a retomada de pesquisas no sentido de desenvolver novos produtos ou mesmo de buscar minerais que possam ser aplicados diretamente ao solo para o fornecimento de potássio, enfatizadas como forma de reduzir a dependência brasileira da importação de fertilizantes (Kinpara, 2003; Nascimento e Loureiro, 2004; Lopes, 2005).

Importância do potássio e de estudos sobre esse elemento

O potássio é um elemento essencial para o crescimento das plantas, atuando na síntese de proteínas, carboidratos e trifosfato de adenosina (ATP); na ativação de vários sistemas enzimáticos, muitos deles participantes dos processos de fotossíntese e respiração; na manutenção de água nas plantas por meio da abertura e fechamento dos estômatos; na regulação osmótica e na resistência da planta a incidência de pragas (Ernani et al., 2007).

Esse elemento é absorvido pelas plantas na solução do solo na forma iônica K^+ e no interior delas possui muitas funções, sendo responsável pela ativação de cerca de 60 sistemas enzimáticos (Malavolta et al., 1997). Além de proporcionar resistência estomática, alongação celular e influenciar a taxa fotossintética, esse elemento também propicia síntese de proteínas, lipídios, carboidratos, maior resistência a doenças e ao acamamento e melhora a qualidade do produto colhido (Calmak, 2005).

No tecido foliar, o potássio possui alta redistribuição, portanto, os sintomas de sua deficiência aparecem nas folhas mais velhas (Malavolta et al., 1997). No estágio inicial da carência de potássio, aparecem manchas espalhadas irregularmente por toda a superfície foliar e nos espaços entre as nervuras, estas são de aparência clorótica. Com a evolução dos sintomas, as manchas se unem formando faixas cloróticas ou avermelhadas nas margens das folhas velhas, com posterior necrose dos tecidos (Dell et al., 1995; Silveira et al., 1999).

Após o nitrogênio (N), o K é o nutriente requerido em maiores quantidades pelas culturas. Porém, diferente do N, que pode ser disponibilizado por processos de fixação biológica, não existem fontes renováveis de K, de modo que sua disponibilidade depende exclusivamente da aplicação de fertilizantes e das reservas do solo. Nas condições brasileiras, o problema é agravado pelo fato dos solos serem pobres em minerais contendo K e apresentarem baixa capacidade de retenção de cátions, favorecendo a lixiviação do K para fora da zona de crescimento radicular (Vilela *et al.*, 2004; Curi *et al.*, 2005).

O potássio quando percola para baixo da camada do solo ocupada pelas raízes ocorre perdas por lixiviação. A quantidade dessa perda depende da fonte utilizada, do volume de água percolada e da concentração de potássio na solução do solo (Novais et al., 2007). A aplicação de fertilizantes potássicos de alta solubilidade, como o cloreto de potássio, facilita a lixiviação desse nutriente, especialmente em solos arenosos e de baixa CTC (capacidade de troca de cátions) (Kinpara, 2003).

A maioria dos solos contém significativas concentrações de potássio, porém somente uma pequena quantidade (2 %) encontra-se na forma trocável (Nascimento et al., 2008). O potássio trocável refere-se ao elemento disponível às plantas, estando fracamente ligado às cargas negativas nas superfícies orgânicas e inorgânicas do solo (Yamada e Roberts, 2005). O potássio estrutural encontra-se intimamente ligado a estrutura cristalina dos minerais, sendo este de difícil liberação.

Outra forma em que o potássio pode ser encontrado no solo é na forma não trocável retido na estrutura de minerais primários e/ou secundários. O potássio também pode estar na solução do solo, dissolvido na água do solo e disponível para as plantas. O somatório dessas formas é representado pelo potássio total do solo (Novais et al., 2007).

O estudo regional de rochas e minerais com potencial para serem utilizados como fonte alternativa de potássio se torna importante para suprir as necessidades locais de potássio na agricultura, substituindo mesmo que parcialmente as fontes solúveis amplamente utilizadas nesses locais, por uma fonte menos solúvel que possa diminuir as perdas por lixiviação sem que ocorra carência de disponibilidade de nutrientes para as plantas.

Rochas ou minerais que possuem elevados teores de potássio podem ser utilizados como fontes alternativas para a produção de fertilizantes potássicos ou mesmo pela sua aplicação direta no solo, nesse caso de fontes de liberação lenta (Silva, 2009). Desse modo, o desenvolvimento de um novo insumo agrícola, derivado de uma rocha existente no território nacional, beneficiaria o setor agrícola e mineral.

Rochas e minerais portadores de potássio

A maioria dos minerais possui potássio em sua rede cristalina, mas apenas os minerais constituídos por cloretos ou sulfatos são considerados de interesse econômico, devido ao seu conteúdo de potássio e à sua fácil solubilização. São exemplos desses minerais os sulfatos como a langbeinita $[KMg_2(SO_4)_3]$, polihalita $[K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O]$ e kainita $[4KCl \cdot 4MgSO_4 \cdot 11H_2O]$ menos explorados e a silvita (KCl), silvinita (KCl + NaCl) e a carnalita $(KMg_2Cl_3 \cdot 6H_2O)$, comumente utilizados (Nascimento et al., 2008).

Sendo o sétimo elemento químico mais abundante na crosta terrestre, o potássio devido às suas características (dimensões e carga iônica), dificilmente forma depósitos econômicos. Mesmo fazendo parte de centenas de minerais, apenas a silvita e a carnalita são amplamente utilizadas na obtenção de K. O

uso de silvinita também é comum, correspondendo ao minério explorado como fonte do nutriente no Brasil (Nascimento e Loureiro, 2004).

O Brasil ocupa a 9ª posição em relação à produção mundial e a 11ª colocação em termos de reservas. Essas reservas estão localizadas em Sergipe e Amazonas. Em Sergipe, nas regiões de Taquari/Vassouras e Santa Rosa de Lima, as reservas medidas de silvinita (KCl + NaCl) totalizaram 485,1 milhões de toneladas, em 2010, com teor médio de 9,7% de K₂O equivalente (Oliveira, 2011), as reservas localizadas no estado no Amazonas não são exploradas devido a fatores ambientais.

Carnalita, biotita, leucita, nefelina sienita, micaxisto, feldspato potássico, clorita xisto, muscovita e verdete foram alguns dos minerais e rochas estudados para utilização como fonte alternativa de potássio (Lopes et al. 1972; Dutra, 1980; Faquin, 1982; Eichler e Lopes, 1983; Leite, 1985).

As rochas e minerais foram aplicadas puras (Lopes et al. 1972) ou em misturas (Eichler e Lopes, 1983) *in natura*, ou após sofrerem algum processo químico (acidificação) (Dutra, 1980) ou térmico (Faquin, 1982; Leite, 1985), com o objetivo de aumentar a reatividade e solubilização desses materiais.

Existem reservas de minerais primários com teores relativamente altos de K, em quase todas as regiões do país (Távora, 1982; Nascimento e Loureiro, 2004). Entretanto, existe certa dificuldade para obtenção desse elemento, devido à maioria dos minerais que possuem K em sua estrutura possuir baixa solubilidade, o que ocorre, por exemplo, com os silicatos (Resende et al., 2006).

Várias rochas silicáticas abundantes no Brasil com possibilidade de uso como fonte de potássio em sua forma moída. Em alguns casos, além do potássio, as rochas podem fornecer outros nutrientes e apresentam efeito alcalinizante, atuando como condicionadores de solo (Leal, et al. 2010), como exemplo as rochas ultramáficas, micaxisto e ultramáficas alcalinas, essas rochas provavelmente possuem menor teor de potássio.

Segundo Resende, et al. (2006), a caracterização geoquímica, definição de métodos de processamento e avaliação agronômica sistemática dessas

rochas poderá resultar na identificação de fontes alternativas eficazes no fornecimento de potássio, dando origem a um novo grupo de insumos agrícolas alternativos.

A técnica de aplicação de rochas moídas ao solo recebe o nome de rochagem. Leonardos e Theodoro (2000) ressaltam que a técnica de rochagem é baseada em melhorar as características químicas e físicas do solo, pela adição de pós de determinadas rochas que contêm fósforo, cálcio, magnésio, potássio e micronutrientes. Os resultados da pesquisa realizada pelos autores demonstram que o uso da rochagem apresenta vantagens econômicas, ambientais e produtivas significativas em diversas culturas em comparação à adubação convencional.

A rochagem pode apresentar diversas vantagens quando aplicada ao solo. Por serem multielementares, podem ser mais vantajosas que os fertilizantes convencionais, fornecendo simultaneamente vários nutrientes às plantas (Straaten, 2006). Essa prática também pode ser utilizada na correção de acidez do solo (Priyono e Gilkes, 2008; Theodoro et al., 2010). Além de melhorar a retenção de água no solo, possibilitando maior crescimento radicular e, conseqüentemente, maior resistência às variações climáticas como aos veranicos (Andrade et al., 2002).

Estudos preliminares como os realizados por Theodoro et al. (2010), com a caracterização geoquímica e experimentação agrícola de minerais com potencial de uso para rochagem, como basaltos, biotita xisto, rochas fosfáticas sedimentares, micaxistos, anfíbolitos, carbonatitos, entre outros. Alguns desses resultados têm indicado viabilidade técnica de certos minerais, como as pesquisas realizadas por Cortes et al. (2010) e Crusciol (2008), utilizando fonolito. Porém, ainda são necessários estudos mais aprofundados.

Das rochas moídas de uso mais comum na agricultura, destacam-se as calcárias, usadas principalmente como corretivos da acidez, e os fosfatos naturais (apatitas). Além destas, a utilização de rochas ígneas e metamórficas, comumente ricas em K, Ca, Mg e micronutrientes tem sido relatadas, ainda que timidamente, há várias décadas (Hinsinger et al., 1996; Gillman et al., 2001).

Ribeiro *et al.* (2006) observaram que as rochas ultramáfica e brecha contribuíram para o aumento do teor de K trocável em um Latossolo Amarelo. Resende *et al.* (2006a) observaram liberação de K das rochas brecha alcalina, biotita xisto e ultramáfica alcalina, de forma a atender a demanda de dois cultivos sucessivos. A rocha ultramáfica destacou-se por apresentar poder corretivo da acidez e liberação de outros nutrientes além do K (Silva *et al.* 2009).

As rochas ou minerais industriais que apresentam elevados teores de potássio podem ser utilizadas como fontes alternativas para a produção de sais de potássio ou para aplicação direta no solo como fertilizantes de liberação lenta. Desse modo, o desenvolvimento de um novo insumo agrícola, derivado de uma rocha existente no território nacional, beneficiaria o setor agrícola e mineral (Rezende *et al.*, 2006; Ribeiro *et al.*, 2010).

Dentre estas rochas, o verdete se destaca pelo seu teor de K_2O que varia entre 6 e 14 %, sua coloração verde característica se deve à existência de íons Fe^{2+} na estrutura da glauconita, o seu principal constituinte (Toledo e Piza, *et al.*, 2011 e Silva, *et al.*, 2012a). A glauconita é um silicato lamelar hidratado de potássio e ferro. As lamelas do mineral são compostas por 3 folhas (2 tetraédricas e 1 octaédrica) inserindo-se no grupo dos filosilicatos. Na glauconita, o cátion interlamelar predominante é o K^+ , podendo haver também os íons Na^+ e Ca^{2+} (Srasra and Trabelsi-Ayedi, 2000).

O verdete apresenta em sua composição, minerais potássicos de baixa solubilidade em água. Essa rocha apresenta outros nutrientes como o cálcio, o magnésio e o silício (Piza *et al.*, 2009). É encontrado predominantemente na região do Alto-Paranaíba, Estado de Minas Gerais, sendo uma rocha cuja mineralogia é composta por 29 % de feldspato potássico, 13 % de quartzo, 57 % de mica (representado por 9% de muscovita e 49% de biotita) e menos de 1 % de outros minerais (Kahan *et al.*, 2011).

Silva *et al.* (2012b), estudando o verdete de Cedro do Abaeté *in natura*, concluíram que esta rocha é composta basicamente por quartzo e glauconita, e possui um teor de K_2O da ordem de 7 %, mas somente uma parcela desse nutriente encontra-se na forma solúvel. Quando uma solução de ácido oxálico

foi utilizada como extrator, aproximadamente 11 % do K_2O total contido na rocha foi solubilizado. Esses autores indicaram que o verdete de Cedro do Abaeté *in natura* possui um potencial promissor de aplicação como fertilizante alternativo de liberação lenta, em culturas que demandem potássio em longo prazo, como por exemplo, culturas perenes.

Estudos realizados por Silva et al. (2012c) demonstraram que no verdete *in natura* somente uma parcela do potássio presente na rocha encontra-se na forma solúvel, sendo que somente 0,4 % da quantidade total de K_2O ficou disponível após 4 horas de extração em solução de ácido cítrico 1,0 mol/L. Quando calcinado sem adição de CaO, esse valor diminui para 0,06 %, devido à formação de uma fase amorfa rica em sílica e de baixa solubilidade. Por outro lado, a reação com CaO à 1.200 °C (calcinação) permitiu liberação entre 4 e 8 % da quantidade total de K_2O presente na amostra em solução de ácido cítrico 1,0 mol L⁻¹, dependendo da proporção de CaO misturada ao verdete.

O fonolito é uma rocha de origem vulcânica que possui composição mineralógica predominantemente composta por feldspatos potássicos, feldspatos plagioclásios e feldspatoides. A origem do seu nome está relacionada ao som que pode ser percutido. O elevado teor de óxidos alcalinos enquadra essa rocha como um fundente muito utilizado pelas indústrias cerâmicas (Andrade et al., 2005). O teor de potássio, cerca de 9 % de K_2O , tem estimulado o estudo dessa rocha como fonte alternativa e fertilizante de liberação lenta.

Essa fonte apresenta em sua composição química basicamente em valores aproximados: 50 % SiO_2 ; 25 % Al_2O_3 ; 9 % K_2O ; 8 % Na_2O ; 4 % Fe_2O_3 e 2 % CaO, entre outros componentes em concentrações baixas (Teixeira et al., 2011), indicando seu potencial para aplicação na agricultura, uma vez que é uma rocha rica em K_2O e sua mineralogia principal é formada por minerais de feldspato.

Rochas ricas em feldspatos potássicos (minerais de baixa solubilidade) foram transformadas em kalsilita (silicato potássico de alta solubilidade) pela reação com soluções hidrotermais, comportando-se de forma similar ao KCl como fonte de potássio (Faquin, 1982; Leite, 1985).

Macuso (2012), estudando a utilização da rocha fonolito *in natura* na cultura do café, concluiu que a aplicação dessa fonte aumenta a produtividade de café, com incrementos semelhantes aos proporcionados pelo KCl na dose de K_2O recomendada para a cultura, sendo assim, a rocha fonolito moída foi eficiente em fornecer K para a cultura do café. Silva et al. (2010), estudando o mesmo material como fonte de potássio para o milho, também concluiu que o fonolito foi eficiente no fornecimento de potássio para essa cultura.

Outro grupo de rochas ígneas, que ocorre em volume significativo na crosta são os granitos (Szabó et al., 2008), contendo concentrações de potássio, que variam entre 4,6 e 5,4 %. Nas rochas sedimentares pelíticas (argilitos, siltitos e folhelhos), o conteúdo de K é de aproximadamente 3 %, enquanto nos calcários é de apenas 0,6 % (Ernani e Almeida, 2007).

O granito, segundo sua mineralogia, é constituído basicamente por feldspatos, quartzo e micas (Menezes et al., 2002). Devido a sua constituição mineral, seus resíduos são potenciais fontes de macro e micronutrientes, destacando-se o potássio presente nos feldspatos e principalmente nas micas.

As micas (biotita e muscovita) também são minerais primários abundantes nas rochas de granitos, xistos, filitos, gnaisses e outros, que liberam potássio com certa facilidade quando moídas (Duarte, 2010).

A mineralogia indica o potencial de solubilidade dos minerais e a capacidade de liberação de potássio, sendo fator extremamente importante na escolha de rochas para aplicação direta ao solo (Nascimento e Loureiro, 2004). O granito por ser uma rocha ígnea plutônica, espera-se que a liberação de nutrientes a partir desse material seja lenta (Bolland e Baker, 2000), já que seus minerais possuem alta cristalinidade sendo de mais difícil dissolução.

A geologia do granito engloba um amplo conjunto de rochas silicáticas como granito, charnoquitos, diabásios, sienitos, e gnaisses. Os feldspatos e micas presentes nesses minerais são considerados as principais fontes de potássio para o solo (Machado, 2012).

O gnaiss apresenta composição mineralógica definida, segundo Almeida (1997), por associações muito variadas de quartzo, feldspato, micas

(biotita ou muscovita), anfíbolios e piroxênios. Alguns desses constituintes podem estar ausentes em determinadas associações mineralógicas, notando-se diversos outros minerais acessórios em proporções bem reduzidas (Dias e Gaspar, 2010).

Visando reduzir os custos com importação, estão sendo testados materiais provenientes de rochas silicáticas, de ampla ocorrência no território brasileiro, em aplicação direta no solo (Silva, et al. 2009) ou por meio de tratamentos biológicos, químicos e/ou físicos (por exemplo, tratamento térmico), com intuito de aumentar a solubilidade desses materiais.

Tratamentos utilizados nas fontes alternativas de potássio

A transformação química das rochas ou dos minerais é um dos principais processos que resultam na liberação de nutrientes para a solução do solo. A natureza e a taxa do desgaste químico são controladas por muitas variáveis, tais como tipo de material de origem, topografia, tamanho das partículas, condições de lixiviação e atividade biológica (Martins et al., 2004). Por isso o estudo dos efeitos de tratamentos biológicos, químicos e físicos na solubilidade dos minerais torna-se importante.

Processos químicos são utilizados na produção de fertilizantes tradicionais como o sulfato de amônio. Esses tratamentos químicos são utilizados com intuito de aumentar a disponibilidade de determinados nutrientes no material, esse processo é realizado principalmente pela acidificação do meio utilizando-se produtos químicos.

Na década de 80, o Instituto de Pesquisa Tecnológica de São Paulo realizou alguns experimentos em laboratório com ataque de rochas potássicas por hidróxido de potássio sob pressão. Os resultados mostraram a obtenção de um produto totalmente solúvel em ácido cítrico (Valarelli e Guardani, 1981). No início do século passado, foram realizadas pesquisas intensas no domínio de processos de calcinação de silicatos de potássio com compostos de cálcio e/ou outros aditivos (SO_4 , HCl , H_2SO_4 etc.) para a obtenção de compostos de potássio (Nascimento, 2004). Contudo, essas pesquisas não tiveram continuidade.

Estudos realizados procurando desenvolver tratamentos biológicos com intuito de promover a dissolução de materiais rochosos vêm sendo desenvolvidos por diversos autores (Bigham et al., 2001; Yuan et al., 2004; Badr et al., 2006; Calvaruso et al., 2006). Esses estudos demonstram a existência de microrganismos capazes de promover a solubilização de rochas potássicas, abrindo caminho para a geração de tecnologias de produção de fertilizantes diferenciados. O desenvolvimento de processos biotecnológicos configura-se como uma alternativa atrativa a ser utilizada no aumento da solubilidade dos nutrientes presentes em de rochas e minerais. O contato da rocha com microrganismos e/ou subprodutos derivados do metabolismo microbiano pode resultar na biossolubilização de materiais rochosos e a consequente liberação do nutriente para o meio. No entanto, os mecanismos envolvidos nesse processo ainda não são claros o suficiente para uma aplicação em maior escala.

Fertilizantes termopotássicos são aqueles resultantes do tratamento térmico (físico) de rochas potássicas, com ou sem adição de outros tipos de rocha. O tratamento térmico tem como objetivo a destruição da estrutura cristalina dos minerais fontes de potássio para formação de compostos nos quais esse nutriente se encontre numa forma mais disponível aos vegetais. Os fertilizantes termopotássicos caracterizam-se por insolubilidade em água e solubilidade em ácido cítrico e em solução de citrato de amônio. Esses fertilizantes possuem caráter alcalino (Sanzonowicz e Mielniczuk, 1985; Souza e Yasuda, 2009; Orioli Junior e Coutinho, 2009).

Os fertilizantes termopotássicos são produzidos por meio de processos industriais realizados em rochas que apresentam minerais de baixa solubilidade. Nas décadas de 80 e 90, foram feitos estudos no Brasil sobre processos que poderiam ser usados em sua produção. Os processos se dividem em térmicos, que se baseiam na fusão dos minerais, iniciados por Valarelli no fim da década de 70 (Duarte, 2012); químicos, em que o beneficiamento é feito a partir do ataque ácido (Santos, 1984); e os hidrotermais, realizados com a simulação da alteração natural das rochas por fluidos salinos a altas temperaturas, promovendo enriquecimento de potássio (Vilela e Souza, 1986). Os termofertilizantes, como termofosfato magnésiano

fundido, são utilizados com grande sucesso agrônômico no Brasil desde 1968 (Figueira, 1994).

Em sua patente, Yang (1996) relata a tecnologia para extração do potássio a partir do feldspato potássico adotando uma autoclave, utilizando para isso, calor úmido associado à alta pressão. Nascimento (2004), após extração alcalina em autoclave, observou que os maiores valores obtidos para a extração de potássio estavam associados à presença em maiores quantidades do mineral hidroxicantrinita no extrato e que estaria havendo uma modificação na estrutura dos silicatos presentes concomitante com a troca do íon K^+ pelo íon Na^+ .

Destacam-se também os trabalhos de Chu et al. (1990) e Han et al. (1999), citados por Nascimento (2004), que aplicaram radiações de microondas para a síntese de zeólitas. Por outro lado, Pinto et al. (2008), avaliando o efeito de microondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas, observaram alterações significativas na estrutura das fases cristalinas das argilas ativadas por microondas, por difratometria de raios X, entretanto houve pequena redução na área específica das argilas.

O presente estudo torna-se importante porque visa gerar conhecimento referente aos materiais potencialmente fonte de potássio e tratamentos que apresentam maior eficiência no fornecimento de potássio, proporcionando dados para a utilização dessas rochas na agricultura convencional e de baixo uso de insumos.

Referências

- ALMEIDA, S. H. S. Estruturação Tectônica da Borda Norte da Cunha de Guaxupé na Região de Alfenas (MG). Rio Claro: UNESP, 1997, 156 p. TESE (Mestrado em Geologia Regional) Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista-UNESP, 1997.
- ANDRADE, P.M.; NETO, H.S.N.; MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C.M.F. Efeito da Adição de Fonolito na Sinterização de Argila Caulínica. *Cerâmica*, 51:361-370, 2005.
- ANDRADE, L.R.M.; MARTINS, E.S.; MENDES, I.C. Avaliação de uma rocha ígnea como corretivo de acidez e disponibilização de nutrientes para as plantas. Planaltina: EMBRAPA, (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 57), 19 p., 2002.
- BADR, M.A.; SHAFEI, A.M.; SHARAF-EL-DEEN, S.H. The dissolution of K and P-bearing minerals by silicate dissolving bacteria and their effect on sorghum growth. *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences*. 2:5-11, 2006.
- BIGHAM, J. M.; BHATTI, T. M.; VUORINEN, A.; TUOVINEN, O. H. Dissolution and structural alteration of phlogopite mediated by proton attack and bacterial oxidation of ferrous iron. *Hydrometallurgy*, 59:01-309, 2001.
- BOLLAND, M.D.A. BAKER, M.J. Powdered granite is not an effective fertilizer for clover and wheat in sandy soils from Western Australia. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 56:59-68, 2000.
- CALMAK, I. Protection of Plants from Detrimental Effects of Environmental Stress Factors. In: SIMPÓSIO SOBRE POTÁSSIO NA AGRICULTURA BRASILEIRA. Piracicaba, Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 10:261-279, 2005.
- CALVARUSO, C.; TURPAULT, M-P.; FREY-KLETT, P. Root-Associated Bacteria Contribute to Mineral Weathering and to Mineral Nutrition in Trees: a Budgeting Analysis. *Applied And Environmental Microbiology* 72:1258-1266, 2006.

- COSTA, M.B.B. CAMPANHOLA, C. A agricultura alternativa no Estado de São Paulo. Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 63 p. (Documentos, 7), 1997.
- CORTES, G.P. ET AL. Fonolito como substituto do cloreto de potássio e/ou outras fontes de potássio na agricultura e pecuária no Brasil. In: Congresso Brasileiro de Rochagem, Brasília, Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 75-83 p., 2010.
- CRUSCIOL, C.A.C. Eficiência da rocha fonolito (F2) como fonte de potássio para as culturas do arroz, feijão, milho e soja: laudo técnico de eficiência e praticabilidade agronômica. Botucatu, 30 p., 2008.
- CURI, N.; KÄMPF, N.; MARQUES, J.J. Mineralogia e formas de potássio em solos brasileiros. In: YAMADA, T. ROBERTS, T.L. (Eds.). Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba: Instituto da Potassa & Fosfato, 91-122 p., 2005.
- DELL, B.; MALAJACZUK, N.; GROVE, T.S. Nutrient Disorders in Plantation Eucalypts. Camberra: Australian Centre for International Agricultural Research, 104 p., 1995.
- DIAS, L.C. GASPAR JÚNIOR, L.A. Estudo das propriedades mineralógicas e petrográficas dos gnaisses graníticos da região de Alfenas - MG e sua aplicação no setor de rochas ornamentais. 2ª Jornada Científica da Geografia: Paradigmas da Geografia e Contradições do Século XXI, 2010.
- DUARTE, I.N. Termopotássio: Fertilizante Alternativo para a Agricultura Brasileira. 97 p. Dissertação (Mestrado em Solo) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.
- DUARTE, W. M. Potencial das rochas flogopitito, granito e sienito na disponibilização de potássio em solos. Dissertação (mestrado). Centro de Ciências Agroveterinárias / UDESC. Lages, 43 p. 2010.
- DUTRA, L. G. Minerais potássicos, acidificados ou não, utilizados como fontes de nutrientes para o milho (*Zea mays* L.) em casa de vegetação. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 83 p. 1980.

- ECHER, F.R.; ET AL. Fontes de Potássio na Adubação de Cobertura do Algodoeiro. I: Atributos biométricos e componentes de produção. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO ALGODÃO, 7., 2009, Foz do Iguaçu. Sustentabilidade da Cotonicultura Brasileira e Exportação dos Mercados: Anais... Campina Grande: Embrapa Algodão, 1938-1943 p., 2009.
- EICHLER, V. LOPES, A. S. Disponibilidade do potássio do verdete de Abaeté, calcinado com e sem calcário magnesiano, para a cultura do milho (*Zea mays* L.), em solo de textura argilosa. *Ciência e Prática*, 7:136-146, 1983.
- ERNANI, P.R., ALMEIDA, J.A., SANTOS, F.C., "Potássio", In: Novais, R.F., Barros, N.F., Fontes, L.R.F., et al. (eds), *Fertilidade do Solo*, 1 ed., capítulo 9, Viçosa, Minas Gerais, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007.
- FAQUIN, V. Efeito do tratamento térmico do sienito nefelínico adicionado de calcário dolomítico, na disponibilidade de potássio ao milho (*Zea mays* L.), em casa de vegetação. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba. 115 p. 1982.
- FIGUEIRA, J.L.G. Eficiência Agronômica do Termofosfato Potássico fundido: Estudo Experimental em Casa de Vegetação, Campo e Colunas de Lixiviação. 80p. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia) – Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, SP, 1994.
- GILLMAN, G.P., BURKETT, D.C. COVENTRY, R.J. A laboratory study of application of basalt dust to highly weathered soils: effect on soil cation chemistry. *Australian Journal of Soil Research*, 39:799-811, 2001.
- HINSINGER, P., BOLLAND, M.D.A. GILKES, R.J. Silicate rock powder: effect on selected chemical properties of a range of soils from Western Australia and on plant growth as assessed in a glasshouse experiment. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 45:69-79, 1996.
- INTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira, 5. Ed, 2010. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00001150.pdf>. Acesso em: 16/01/2014.

- KAHAN, H.; TASSINARI, M.N.; ANTONIASSI, J.L. Estudo de caracterização mineralógica em amostra de verdete. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Laboratório de Caracterização Tecnológica. 11 de maio de 2011 (Relatório interno – Verde Fertilizantes Ltda, maio de 2011).
- KINPARA, D.I. A importância estratégica do potássio para o Brasil. Planaltina: Embrapa Cerrados, 27 p. (Documentos, 100), 2003.
- KORNDORFER, G.H. Apostila Potássio, 2006. Disponível em: <http://www.dpv24.iciag.ufu.br/new/dpv24/Apostilas/Transp.%20POTASSIO%20%20Apostila%2006.pdf>. Acesso em: 16/01/2014.
- LEAL, M.A.A.; SILVA, K.M. SANTOS S.S. Efeito da adição de rochas silicáticas moídas sobre a variação dos teores de macronutrientes durante processo de compostagem. Embrapa Agrobiologia. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 62. 10 p. Seropédica, 2010.
- LEITE, P.C. Efeitos de tratamentos térmicos em misturas de verdete de Abaeté, fosfato de Araxá e calcário magnesiano, na disponibilidade de potássio e fósforo. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras. 146 p. 1985.
- LEONARDOS, O.H., THEODORO, S.H. ASSAD, M.L. Remineralization for sustainable agriculture: A tropical perspective from a Brazilian viewpoint. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 56:3-9, 2000.
- LOPES, A.S. Reservas de minerais de potássio e produção de fertilizantes potássicos no Brasil. In: YAMADA, T. ROBERTS, T.L. (Eds.). Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba: Instituto da Potassa & Fosfato, 21-32 p., 2005.
- LOPES, A. S.; FREIRE, J. C.; AQUINO, L. H. FELIPE, M. P. Contribuição ao estudo da rocha potássica - Verdete de Abaeté (Glaucionita) para fins agrícolas. Agros, 2:32-42. 1972.
- MACHADO, R.V.; Liberação de potássio de resíduos de rochas ornamentais: efeito de tratamentos químicos e térmicos – Dissertação (Mestrado em

Produção Vegetal) Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2012.

MALAVOLTA, E.; PIMENTEL-GOMES, F. ALCARDE, J.C. Adubos e adubações. São Paulo: Nobel, 200 p., 2002.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. Avaliação do Estado Nutricional das Plantas: Princípios e Aplicações. Piracicaba: POTAFÒS, 319 p., 1997.

MANCUSO, M.A.C. Fontes e doses de potássio na cultura do café (*Coffea arabica* L.) – Dissertação (Mestrado em Agronomia) UNESP – Botucatu, SP, 71 p., 2012.

MARTINS, J.C.; MARTINS, E.S. REATTO, A. Revisão de intemperismo de micas – Planaltina, DF : Embrapa Cerrados, 48 p., 2004.

MENEZES, R.R.; FERREIRA, H.S.; NEVES, G. de A. FERREIRA, H.C. The use of granite wastes as ceramic raw materials. *Cerâmica*, 48:92-101, 2002.

NASCIMENTO, M.; MONTE, M.B. DE M.; LAPIDO-LOUREIRO, F.E. Capítulo 8 – Agrominerais – Potássio, In: LUZ, A. B.; LINZ, A.F. (Eds). Rochas e Minerais Industriais. 2 ed. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Rio de Janeiro, 2008.

NASCIMENTO, M. LOUREIRO, F.E.L. Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 66 p. (Série Estudos e Documentos, 61), 2004.

NOVAIS, R.F.; ET AL. Fertilidade do solo, Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 101 p., 2007.

OLIVEIRA, L.A.M., 2011, DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral, 2011, disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostraimagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=6388>. Acesso em: 15/01/2014.

- ORIOLI JUNIOR, V., COUTINHO, E.L.M. "Effectiveness of Fused Magnesium Potassium Phosphate for Marandu Grass", *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33:1855-1862, 2009.
- PINTO, A.C. Efeito de microondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas. *Quim. Nova*, 31:562-568, 2008.
- PIZA, P.A.T., FRANÇA, S.C.A. BERTOLLINO, L.C. Verdete do Cedro de Abaeté (MG) como fonte alternativa para potássio, In: XVII Jornada Interna de Iniciação Científica do CETEM , 1286-32, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 192-198, Julho 2009.
- POTAFOS (1996) Nutri-fatos: informação agrônômica sobre nutrientes para as culturas. Piracicaba: Potafos, 24 p. (Arquivo do Agrônomo, 10).
- PRIYONO, J.; GILKES, R.J. High-energy milling improves the effectiveness of silicate rock fertilizers: a glasshouse assessment. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, 39:358-369, 2008.
- RESENDE, A.V.; MARTINS, E.S.; OLIVEIRA, C.G., et al., "Suprimento de potássio e pesquisa de uso de rochas '*in natura*' na agricultura brasileira", *Revista Espaço e Geografia*, 9:19-42, 2006.
- RIBEIRO, L.S.; SANTOS, A.R.; SOUZA, L. F. DA S.; SOUZA, J.S. Rochas silicáticas portadoras de Potássio como fontes do nutriente para as plantas solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:891-897, 2010.
- RIBEIRO, L.S.; SANTOS, A.R.; SOUZA, L. F. DA S.; MAGALHÃES, A.F. J. SOUZA, J.S. Alterações químicas de um Latossolo Amarelo causado por rochas silicáticas. In: Reunião Brasileira de Manejo e Conservação do Solo, 16, 2006, Aracaju, Sergipe, CDROM. Aracaju, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2006.
- ROBERTS, T.L. World reserves and production of potash. In: YAMADA, T. ROBERTS, T.L. (Eds.). Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba: Instituto da Potassa & Fosfato, p.1-20, 2005.
- SANTOS, E. A. Efeito da Acidificação do Verdete de Abaeté na Disponibilidade do Potássio para Milho (*Zea mays* L.) em Casa de Vegetação. 126 p.

Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, 1984.

- SANZONOWICKS, C.; MIELNICZUK, J. Distribuição do potássio no perfil de um solo, influenciado pela planta, fonte e métodos de aplicação de adubos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, 9:45-50, 1985.
- SILVA, A.A.S., SAMPAIO, J.A., GARRIDO, F.M.S., MEDEIROS, M.E., BERTOLINO, L.C. Characterization of a Greensand Slate from Cedro do Abaeté - Brazil to the Synthesis of a Potassium Thermophosphate. *EPD Congress 2011*, 1: 38-45, 2012a.
- SILVA, A.A.S.; MEDEIROS, M.E.; SAMPAIO, J.A.; GARRIDO, F.M.S. Caracterização do verdete de cedro de Abaeté para o desenvolvimento de um material com liberação controlada de potássio. *Revista Holos*, ano 28, 5:42-51, 2012b.
- SILVA, A.A.S.; MEDEIROS, M.B.; SAMPAIO, J.A.; GAMIDO, F.M.S. Verdete de cedro de Abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO. *Revista Matéria*, 17:1062-1073, 2012.
- SILVA, A.O.; MANCUSO, M.A.C.; NETO, J.F.; COSTA, C.H.M.; MENEGALE, M.L.C.; CASTRO, G.S.A.; SORATTO, R.P.; CRUSCIOL, C.A.C. Nutrição da cultura do milho em função de doses de fertilizante potássico agrícola a partir de rocha fonolito. *XXVIII Congresso Brasileiro de Milho e Sorgo – Potencialidades, Desafios e Sustentabilidade*. Goiânia, GO, Brasil, 2155-2159 p., 2010.
- SILVA, A.A.S. Caracterização de Flogopitito da Bahia para Uso como Fertilizante Alternativo de Potássio. Rio de Janeiro, 2009. Dissertação de mestrado-Instituto de Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
- SILVEIRA, R.L.V.A.; ET AL. Avaliação do Estado Nutricional do Eucalyptus: Diagnose Visual, Foliar e Interpretação (Compact disc). In: *Simpósio Sobre Fertilização e Nutrição Florestal*. Piracicaba: IPEF/ESALQ/USP. 1999.

- SOUZA, E.C.A., YASUDA, M. “Uso Agronômico do Termofosfato no Brasil”, In: Lapido Loureiro, F.E., Melamed, R., Figueiredo Neto, J. (eds), Fertilizantes: Agroindústria e Sustentabilidade, 1 ed., capítulo 21, Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia 2009.
- SRASRA, E. TRABELSI-AYEDI, M. “Textural properties of acid activated glauconite”, *Applied Clay Science*, 17:71-84, 2000.
- STRAATEN, P.V. Farming with rocks and minerals: challenges and opportunities. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, Rio de Janeiro, 78:731-747, 2006.
- SZABÓ, G. A. J; BABINSK, M. TEIXEIRA, W. Rochas ígneas. In. TEIXEIRA, W. et al (Org.). *Decifrando a terra*. 1. ed. São Paulo: Editora Nacional, 327-345 p., 2008.
- TÁVORA, J.E.M. Reservas minerais de potássio e suas explorações. In: YAMADA, T.; IGUE, K.; MUZILLI, O. USHERWOOD, N.R. (Eds.). *Potássio na agricultura brasileira*. Piracicaba: Instituto da Potassa & Fosfato, 37-50 p., 1982.
- TEIXEIRA, A.M.S.; GARRIDO, F.M.S.; MEDEIROS, M.E. Caracterização da rocha fonolito pelas técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e infravermelho. Florianópolis, 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, v.1, 2011.
- THEODORO, S.H.; LEONARDOS, O.H.; ALMEIDA, E. Mecanismos para disponibilização de nutrientes minerais a partir de processos biológicos. In: Congresso Brasileiro de Rochagem, Brasília, Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 173-181 p., 2010.
- TOLEDO PIZA, P.A., BERTOLINO, L.C., SILVA, A.A.S., SAMPAIO, J.A., LUZ, A.B. Verdete da região de Cedro do Abaeté (MG) como fonte alternativa para potássio. *Geociências*, 30:345-356, 2011.
- VALARELLI, J.V. GUARDANI, R. Estudos experimentais para utilização das rochas potássicas de Poços de Caldas como fertilizantes. *Fertilizantes*, 3:4-7, 1981.

- VILELA, L.; SOUSA, D.M.G. SILVA, J.E. Adubação potássica. In: SOUSA, D.M.G. LOBATO, E. (Eds.). Cerrado: correção do solo e adubação. Planaltina: Embrapa Cerrados, 169-183 p., 2004.
- VILELA, L.; SOUZA, D.M.G. Avaliação Agronômica de Fontes de Potássio para solos de Cerrado In: GOEDERT, W.J.; DIAS FILHO, F.A. (ED). Relatório Bienal (1984/1985). Brasília: Embrapa: PETROFÈRTIL, 131-134 p., 1986.
- YAMADA, T. ROBERTS, T.L. Potássio na Agricultura Brasileira. Associação Brasileira da Potassa e do Fosfato, Piracicaba-SP, 814 p., 2005.
- YANG, D. Extracting potassium from potash feldspar, Patente CN1261601-A, 1996.
- YUAN, L.; HUANG, J.; LI, X.; CHRISTIE, P. Biological mobilization of potassium from clay minerals by ectomycorrhizal fungi and eucalypt seedling roots. Plant and Soil 262:351–361, 2004.

CAPÍTULO 2

TRATAMENTOS TÉRMICOS E LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO EM FONTES ALTERNATIVAS

Resumo - O Brasil é altamente dependente da importação de fertilizantes. Devido a esse fato, diversas rochas estão sendo estudadas para aplicação direta ou por meio de tratamentos químicos e/ou físicos, visando reduzir a grande dependência de importação. O presente estudo tem por objetivo avaliar os diferentes tipos de tratamentos térmicos e extratores, associados a fontes alternativas de potássio, no aumento da disponibilidade de K. O ensaio em laboratório foi realizado num delineamento experimental inteiramente casualizado num esquema fatorial 4 x 5 x 3, com quatro repetições. Os fatores estudados foram: quatro fontes alternativas de potássio (verdete, fonolito, gnaiss e granito); cinco tratamentos térmicos (radiação em forno micro-ondas; autoclavagem; aquecimento em forno mufla com resfriamento rápido; aquecimento em forno mufla com resfriamento lento; e o material *in natura*); e três extratores: água, ácido cítrico 2 % e solução Mehlich-1. As extrações foram realizadas utilizando 4 g das fontes alternativas, adicionando-se 40 mL de cada extrator, as amostras foram agitadas, centrifugadas, filtradas e avolumadas. Foram realizadas seis extrações sucessivas e determinado a concentração de potássio nos extratos. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância sendo seus efeitos desdobrados em contrastes ortogonais. Dentre as fontes alternativas, o fonolito liberou maior quantidade de potássio. O tratamento térmico com aquecimento em forno mufla com posterior resfriamento lento, independentemente do extrator utilizado, destacou-se para o fonolito. A liberação de potássio a partir das fontes alternativas seguiu a seguinte ordem: fonolito > verdete > gnaiss > granito. O ácido cítrico mostrou-se mais efetivo na liberação de potássio quando comparado aos extratores Mehlich-1 e a água.

PALAVRAS-CHAVE: solubilidade, ácido cítrico, extratores.

CHAPTER 2

THERMIC TREATMENTS AND POTASSIUM LIBERATION IN ALTERNATE SOURCES

Abstract – Brazil is highly dependent on fertilizers importation. Aiming to reduce the high importation dependency, several rocks are being studied for direct application or through chemical and/or physical treatments. The present study has as objective to evaluate the different types of thermic treatments and extractors, associated to alternate potassium sources, on the increase of K availability. The laboratory assay was carried out in an entirely randomized experimental design in a factorial scheme 4 x 5 x 3, with four replicates. The studied factors were: four alternate potassium sources (verdete, phonolite, gnaiss and granite); five thermic treatments (radiation in microwave oven, autoclave; heating in muffle furnace with fast cooling; heating in muffle furnace with slow cooling; and *in natura* material); and three extractors: water, citric acid 2% and Mehlich-1 solution. The extractions were carried out using 4g of the alternate sources, adding 40 mL of each extractor, the samples were agitated, centrifuged, filtered and enlarged. Six successive extractions were carried out and potassium concentration in the extracts was determined. The obtained data were submitted to variance analysis and their effects were unfolded into orthogonal contrasts. Among the alternate sources, phonolite liberated higher potassium amount. The thermic treatment with heating in muffle furnace with posterior slow cooling, independently of the used extractor, detached to phonolite. Potassium liberation from alternate sources followed the following order: phonolite > verdete > gnaiss > granite. The citric acid showed to be more effective on potassium liberation when compared to Mehlich-1 and water extractors.

KEY WORDS: solubility, citric acid, extractors.

Introdução

O Brasil, um dos principais produtores agrícolas do mundo, é altamente dependente da importação de fertilizantes (Nascimento e Loureiro, 2004), principalmente os fertilizantes potássicos. Diversos materiais provenientes de rochas ou minerais estão sendo estudados como fonte de nutrientes, em aplicação direta ao solo, visando reduzir a grande dependência de fertilizantes. Visando reduzir a grande dependência de fertilizantes, estão sendo estudados diversos materiais provenientes de rochas ou minerais como fonte de nutrientes, em aplicação direta no (Silva et al., 2009; Silva et al., 2010; Teixeira et al., 2012; Pádua, 2012) ou por meio de tratamentos químicos (Santos, 1984; Machado, 2012; Silva et al., 2012b; Gonçalves et al., 2012) e/ou físicos (Leite, 1985; Araújo, 2010; Duarte, 2010; Silva et al., 2012a).

Vários autores avaliaram a caracterização e o efeito de tratamentos químicos e/ou térmico na liberação de nutrientes por rochas e minerais (*in natura* ou em mistura), com o objetivo de aumentar a reatividade e solubilização de nutrientes (Lopes et al. 1972; Dutra, 1980; Faquin, 1982; Teixeira et al., 2012; Silva et al., 2012a, b e c). Biotita, leucita, nefelina sienita, micaxisto, feldspatos, muscovita e verdete foram alguns dos minerais e rochas avaliados por esses autores.

Resíduos provenientes de rochas ou minerais com elevados teores de potássio podem ser utilizados como fontes alternativas para a produção de sais de potássio ou mesmo serem aplicados diretamente ao solo como fertilizantes de liberação lenta (Silva, 2009). Desse modo, o desenvolvimento de um novo insumo agrícola, derivado de uma rocha existente no território nacional, beneficiaria o setor agrícola e mineral.

Pesquisas em laboratório com ataque de rocha potássica por meio de tratamentos térmicos e/ou químicos são descritos na literatura. Valarelli e Guardani (1981) demonstraram a possibilidade de obtenção de um produto totalmente solúvel em ácido cítrico, a partir do aumento de pressão sobre a amostra. Nascimento (2004), após extrações em uma rocha potássica de Poços de Caldas por meio de soluções alcalinas (sulfato e óxido de cálcio) em autoclave, observou que os maiores valores obtidos para a extração de

potássio estavam associados à presença em maiores quantidades do mineral hidroxicantrinita no extrato e que estaria havendo uma modificação na estrutura dos silicatos presentes concomitante com a troca do íon K^+ pelo íon Na^+ .

Yang (1996) relata a tecnologia para extração do potássio a partir do feldspato potássico utilizando o processo de autoclavagem, associado à utilização de calor úmido e alta pressão.

Este estudo tem por objetivo avaliar os diferentes tipos de tratamentos térmicos (irradiação em forno micro-ondas, autoclavagem, aquecimento em forno mufla com resfriamento lento, aquecimento em forno mufla com resfriamento rápido e o material *in natura*) e diferentes extratores (água, ácido cítrico 2 % e Mehlich-1), associados a fontes alternativas de potássio (verdete, fonolito, gnaiss e granito), no aumento da disponibilidade de K.

Material e Métodos

Os materiais utilizados como fonte alternativa de potássio foram obtidos a partir da moagem realizada em moinho de bolas e posterior peneiramento da rocha verdete, fonolito, gnaiss e de um resíduo de rocha ornamental (composto basicamente por granito), coletado em filtro prensa oriundo do corte de rochas ornamentais, realizado no município de Cachoeiro do Itapemirim – ES. Os materiais foram secos em estufa a 70°C. O Verdete é uma rocha extrusiva de baixo grau de metamorfismo, o fonolito uma rocha ígnea extrusiva e o granito e o gnaiss são rochas ígneas intrusivas.

Tabela 1. Composição química das fontes alternativas de potássio

ELEMENTOS	GNAISSE	GRANITO	VERDETE	FONOLITO
	-----dag kg ⁻¹ -----			
K	1,95	3,18	8,68	6,89
Na	2,72	2,22	0,56	4,26
P	0,02	0,00	0,00	0,00
Ca	0,94	0,50	0,01	0,26
Mg	1,72	0,18	2,02	0,18
Si	31,35	31,69	32,36	35,04
Zn	0,02	0,00	0,01	0,02
Mn	0,10	0,04	0,13	0,18
Cu	0,01	0,00	0,00	0,00
Fe	3,28	1,63	2,26	2,49

As amostras foram passadas em peneira de 270 mesh (0,053 mm) para uniformização da granulometria e caracterizadas quimicamente por meio de ataque total em forno de micro-ondas com uma mistura triácida (HF, HNO₃, HCl). Na solução de extração foram determinados alguns elementos (tabela 1).

O ensaio em laboratório foi realizado num delineamento experimental inteiramente casualizado num esquema fatorial 4 x 5 x 3, com quatro repetições. Os fatores estudados foram: quatro fontes alternativas de potássio (verdete, fonolito, gnaiss e granito); cinco tratamentos térmicos (radiação em forno micro-ondas; autoclavagem; aquecimento em forno mufla com resfriamento rápido; aquecimento em forno mufla com resfriamento lento; e o material *in natura*); e três extratores: água, ácido cítrico 2 % e solução Mehlich-1 (HCl 0,05 M + H₂SO₄ 0,0125 M).

Os tratamentos térmicos foram realizados da seguinte forma: 1 – material *in natura* (sem aquecimento); 2 – elevação da temperatura (127 °C) e pressão (1,4 atm) em autoclave por 2 horas ; 3 – exposição do material previamente umedecido (10 % do peso do material em água) a radiação em micro-ondas por 10 minutos ; 4 – aquecimento em forno mufla a 600 °C por 1 hora e resfriamento natural dentro do forno até a temperatura de 250 °C, em seguida, a amostra foi retirada e colocada em dessecador até atingir a temperatura ambiente; 5 – aquecimento em forno mufla a 600 °C por 1 hora, resfriamento da amostra dentro do forno até a temperatura de 250 °C e posterior resfriamento rápido em banho de gelo .

Para realização dos tratamentos térmicos, foram pesados 300 gramas de cada uma das fontes alternativas previamente moídas e peneiradas a 0,053 mm (270 mesh). Nos tratamentos em forno mufla, as fontes alternativas foram acondicionadas em cadinhos de porcelana levadas ao forno por uma hora e posteriormente resfriadas de forma lenta ou rápida. Para o tratamento em autoclave, as fontes alternativas foram colocadas em sacos plásticos e levadas ao autoclave por duas horas e, para o tratamento com micro-ondas, as fontes alternativas foram acondicionadas em becker de vidro e levadas ao forno por 10 minutos.

As extrações foram realizadas utilizando 4 g de cada uma das fontes alternativas após realização do tratamento térmico, acondicionados em tubo falcon de 50 mL, onde se adicionaram 40 mL (proporção 1:10) de cada extrator (água, ácido cítrico 2 % e Mehlich-1). Em seguida, as amostras foram agitadas em agitador orbital, submetidas à agitação horizontal a 220 rpm por 15 minutos, já que os tubos falcon foram colocados no agitador deitados. Posteriormente, estes foram centrifugados a 3.000 rpm por 5 minutos, sendo o sobrenadante filtrado. O extrato filtrado foi transferido para balão volumétrico de 50 mL, tendo seu volume aferido com água destilada.

No material sólido acumulado no fundo do tubo falcon, depois de retirado o sobrenadante, foram colocados novamente 40 mL do respectivo extrator utilizado, sendo em seguida realizada a ressuspensão das partículas. Essa suspensão foi novamente submetida à agitação, centrifugação, filtração e avolumada, de acordo com o processo anteriormente descrito.

Foram realizadas seis extrações sucessivas seguindo o processo anterior. A concentração de potássio nos extratos foi determinada por fotometria de chama.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância utilizando o Programa Sisvar (Ferreira, 2008), sendo os efeitos das fontes alternativas, tratamentos térmicos e extratores desdobrados em contrastes ortogonais. Esses contrastes foram montados de forma a avaliar as fontes alternativas de potássio independente dos tratamentos térmicos e extratores utilizados (tabela 2), os tratamentos térmicos dentro de cada fonte alternativa independente dos extratores (tabela 3) e os extratores dentro de cada fonte alternativa submetida a cada um dos diferentes tratamentos térmicos (tabela 4).

Tabela 2. Contrastes Ortogonais (C) aos quais foram submetidas às médias de concentração de K comparando as diferentes fontes alternativas de potássio

FONTES	C1	C2	C3
GN	-1	-1	0
GR	-1	1	0
V	1	0	-1
F	1	0	1

C1 = (V + F) vs (GN + GR) / C2 = GR vs GN / C3 = F vs V / GN – gnaiss / GR – granito / V – verdete / F – fonolito.

Tabela 3. Contrastes Ortogonais (C) aos quais foram submetidas às médias de concentração de potássio dentro de cada fonte alternativa

CONTRASTES	FONTES	S/A	A	MI	ML	MR
C4	GN	4	-1	-1	-1	-1
	GR	4	-1	-1	-1	-1
	V	4	-1	-1	-1	-1
	F	4	-1	-1	-1	-1
C5	GN	0	3	-1	-1	-1
	GR	0	3	-1	-1	-1
	V	0	3	-1	-1	-1
	F	0	3	-1	-1	-1
C6	GN	0	0	2	-1	-1
	GR	0	0	2	-1	-1
	V	0	0	2	-1	-1
	F	0	0	2	-1	-1
C7	GN	0	0	0	1	-1
	GR	0	0	0	1	-1
	V	0	0	0	1	-1
	F	0	0	0	1	-1

C4 = S/A vs (A + MI + ML + MR) / C5 = A vs (MI + ML + MR) / C6 = MI vs (ML + MR) / C7 = ML vs MR / GN – gnaiss / GR – granito / V – verdete / F – fonolito / S/A – material in natura / MI – radiação micro-ondas / A – autoclavagem / ML – aquecimento em forno mufla com resfriamento lento / MR – aquecimento em forno mufla com resfriamento rápido.

Tabela 4. Contrastes Ortogonais (C) aos quais foram submetidas às médias de concentração de K comparando os diferentes extratores dentro de cada fonte alternativa

FONTE	C8			C9		
	ÁGUA	MEHLICH-1	ÁCIDO CÍTRICO	ÁGUA	MEHLICH-1	ÁCIDO CÍTRICO
GN	2	-1	-1	0	1	-1
GR	2	-1	-1	0	1	-1
V	2	-1	-1	0	1	-1
F	2	-1	-1	0	1	-1

C8 = ÁGUA vs (MEHLICH-1 + ÁCIDO CÍTRICO) / C9 = MEHLICH-1 vs ÁCIDO CÍTRICO / GN – gnaiss / GR – granito / V – verdete / F – fonolito.

Resultados e Discussão

As médias das concentrações de potássio (K), extraído de cada fonte alternativa, submetida aos diferentes tratamentos térmicos e extratores estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Concentração média de potássio extraído nas seis extrações das fontes alternativas em função dos tratamentos térmicos aplicados, em cada um dos extratores

TRATAMENTOS				
FONTE	TRATAMENTO TÉRMICO	EXTRATOR		
		MEHLICH-1	ÁCIDO CÍTRICO	ÁGUA
		-----mg kg ⁻¹ -----		
GNAISSE	¹ /S/A	1447,24	1131,22	362,46
	² /MI	1202,96	1403,77	257,22
	³ /A	1502,7	1306,26	289,32
	⁴ /ML	488,06	468,78	115,95
	⁵ /MR	404,76	449,43	98,71
média		1009,14	951,89	224,73
GRANITO	S/A	972,76	927,14	436,02
	MI	691,68	1208,25	274,51
	A	697,20	1139,38	328,66
	ML	574,20	660,45	144,57
	MR	592,80	621,74	153,35
média		705,73	911,39	267,42
VERDETE	S/A	1124,61	1179,38	1749,23
	MI	712,63	1250,29	1192,50
	A	581,37	1086,37	1164,66
	ML	4051,29	4114,96	548,53
	MR	3800,82	4022,25	586,91
média		2054,14	2330,65	1048,37
FONOLITO	S/A	4992,16	6922,05	319,24
	MI	3369,42	7514,97	268,57
	A	3394,12	5673,18	233,99
	ML	10606,31	10951,00	279,55
	MR	7559,57	11465,44	276,62
média		5984,32	8505,33	275,59

¹/ S/A – material in natura; ²/ MI – radiação micro-ondas; ³/ A – autoclavagem; ⁴/ ML – aquecimento em forno mufla com resfriamento lento; ⁵/ MR – aquecimento em forno mufla com resfriamento rápido.

Observando os contrastes médios para as diferentes fontes alternativas, independente do tratamento térmico e extrator utilizado, é possível notar que a liberação de potássio foi influenciada pelo tipo de fonte alternativa utilizada, conforme demonstrado pelos contrastes C1, C2 e C3 (Tabela 6).

No contraste C1, notam-se valores positivos e significativos, demonstrando que as concentrações de potássio no fonolito e no verdete, independentemente do tratamento térmico e do extrator utilizado, foram maiores que as concentrações associadas ao gnaiss e ao granito.

A maior liberação de potássio pelo fonolito e pelo verdete pode estar associada à composição química dessas rochas e o tipo de mineral presente que exerce papel fundamental na liberação de potássio para a solução. O verdete apresenta 8,68 % de K e o fonolito 6,89 %, enquanto o granito e o gnaiss apresentam 3,18 e 1,65 % de K respectivamente (Tabela 1).

As características mineralógicas dessas fontes também influenciam na liberação de potássio, sendo o fonolito composto por microclínio, ortoclásio, andaluzita, nefelina e andesina (Teixeira, et al., 2011), o verdete constituído por glauconita (principal constituinte), quartzo, clorita serpentina e ilita (Silva, et al., 2012c), o granito por feldspatos, quartzo e micas (Menezes et al., 2002) assim como o gnaiss que apresenta em sua composição mineralógica quartzo, feldspato e micas (biotita ou muscovita) (Almeida, 1997).

O contraste C2 demonstra por meio de seu valor negativo e significativo, que o gnaiss apresentou maior liberação de potássio em relação ao granito. Observando a tabela 1 constata-se que o gnaiss apresenta maior concentração de ferro (3,28 %), comparado ao granito (1,63 %). Os teores de ferro superiores no gnaiss sugerem que essa fonte possui maior teor de biotita, mineral de mais fácil dissolução, liberando assim mais facilmente o potássio presente em sua estrutura, em relação à muscovita.

Tabela 6. Contrastes médios das concentrações de potássio nas fontes alternativas submetidas aos diferentes tratamentos e extratores

VARIÁVEL	^{1/} C ₁	C ₂	C ₃
POTÁSSIO	2688,02**	-100,41**	3110,69**

** significativo a 1% de probabilidade; ^{1/} C₁ = (verdete + fonolito) vs (gnaisse + granito); C₂ = granito vs gnaisse; C₃ = fonolito vs verdete.

De acordo com Basset (1960), nas micas trioctraédricas como a biotita, o íon H⁺ da hidroxila fica mais próximo ao potássio da intercamada, sendo esses íons fortemente repelidos, devido a suas cargas positivas, deixando conseqüentemente, a ligação mais fraca, sendo assim, o potássio é mais facilmente liberado.

Com relação ao contraste C3, observam-se concentrações de potássio maiores para o fonolito em relação ao verdete, mesmo o verdete possuindo maior teor de potássio. Esse resultado pode ser explicado pela predominância do mineral glauconita na estrutura do verdete que quando submetida ao aquecimento forma minerais amorfos (Silva et al., 2012c), diferentemente do fonolito que é composto principalmente por feldspatos potássicos e feldspatoides (Andrade et al., 2005). Esse fato também pode estar associado à desidroxilação de algum mineral presente no verdete, tornando assim o potássio presente em sua estrutura menos solúvel.

Para Silva et al. (2012c), a maior quantidade de potássio presente no verdete pode ser atribuída à ocorrência de glauconita em sua estrutura, sendo este seu principal mineral constituinte. Segundo esses autores, em amostras aquecidas desse material por meio de difratograma de raio X, foi possível observar o desaparecimento da glauconita e a formação de material menos solúveis.

O fonolito, mesmo sendo composto principalmente por feldspatos potássicos e feldspatoides (Andrade et al., 2005), minerais de alta estabilidade (Goldich, 1938 citado por Martins, et al., 2004), apresentou maior liberação de potássio, quando comparado as demais fontes alternativas, independente do extrator e do tratamento térmico utilizado.

Fontes (2012) observou que, quando em tamanho muito pequeno, os minerais primários têm uma estabilidade muito menor. Mesmo o quartzo, que é extremamente resistente ao intemperismo nas frações silte e areia, tornam-se mais facilmente intemperizável.

A liberação de potássio a partir das fontes alternativas estudadas, independente do tratamento térmico e do extrator utilizado, segue a seguinte ordem: fonolito > verdete > gnaiss > granito.

Observando a tabela 7, fica evidenciado pelos valores positivos e significativos do contraste (C4), para gnaiss e granito e os valores negativos e significativos no mesmo contraste para fonolito e verdete, a divisão das fontes alternativas em dois grupos, sendo o primeiro composto por gnaiss e granito e o segundo pelo fonolito e o verdete. Esses grupos apresentam comportamentos bem distintos. A diferença encontrada entre os dois grupos de rochas (gnais e granito vs fonolito e verdete) pode estar relacionada à mineralogia e à composição química desses materiais.

Machado (2012), trabalhando com resíduos de rochas ornamentais associados com ácidos orgânicos e tratamentos químicos/térmicos, observou que as características como composição química, mineralogia, superfície específica e solução extratora estão diretamente envolvidas na facilidade ou resistência de liberação de potássio pelos resíduos.

No contraste C4, nota-se que no gnaiss e no granito, a maior concentração de potássio extraída foi atribuída ao tratamento sem aquecimento (material *in natura*) (contraste C4), com o aumento da temperatura dos tratamentos aos quais esses materiais foram submetidos, a quantidade de potássio extraída foi menor. Esse comportamento pode ser explicado pela formação de compostos insolúveis decorrentes do aquecimento dessas fontes, principalmente quando expostos ao aquecimento em forno mufla (temperatura mais elevada), como reportado por Silva et al. (2012c).

Tabela 7. Contrastes médios das concentrações de potássio nas fontes alternativas submetidas aos diferentes tratamentos térmicos e extratores

FONTES	POTÁSSIO			
	^{1/} C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
GNAISSE	314,65**	-259,51**	617,04**	39,96**
GRANITO	188,07**	-460,92**	266,96**	3,78**
VERDETE	-574,98**	2746,45**	-1802,32**	101,60**
FONOLITO	-1054,91**	-7473,64**	-3138,76**	845,08**

** significativo a 1% de probabilidade; ^{1/} C₄ = Material in natura vs (Autoclave + Micro-ondas + Mufla resfriamento lento + Mufla resfriamento rápido); C₅ = Autoclave vs (Micro-ondas + Mufla resfriamento lento + Mufla resfriamento rápido); C₆ = Micro-ondas vs (Mufla resfriamento lento + Mufla resfriamento rápido); C₇ = Mufla resfriamento lento vs Mufla resfriamento rápido.

Os melhores resultados para gnaiss e granito, quando submetidos ao tratamento sem aquecimento (material *in natura*), também podem estar associados ao fato dessas rochas serem consideradas resistentes tanto a ataques químicos quanto à exposição a temperaturas elevadas e ao polimento natural ao longo dos anos (Dias e Gaspar, 2010).

Observando as médias de potássio extraído (Tabela 5), constata-se que os tratamentos em forno mufla, no gnaiss e no granito, apresentaram médias muito inferiores aos demais tratamentos térmicos, influenciando negativamente os outros tratamentos térmicos (micro-ondas e autoclavagem).

O fonolito apresentou um comportamento contrário ao gnaiss e ao granito, ou seja, quanto maior a temperatura que a fonte alternativa foi submetida, maior foi a liberação de potássio. Nessa fonte alternativa, quando exposta a tratamentos com temperaturas mais elevadas, pode ocorrer a formação de compostos mais solúveis, ou seja, a formação de minerais amorfos libera maior quantidade de potássio, principalmente nos extratores ácidos. De acordo com Sparks (1989), o aumento da temperatura causa considerável acréscimo na taxa de dissolução dos minerais.

Segundo Francisco et al. (2007), tratamentos térmicos podem promover alterações estruturais, causando a quebra de regiões que antes eram contínuas, o que pode causar aumento da superfície específica da amostra e aumento adicional da solubilidade do nutriente. Assim, rochas que possuam em

sua estrutura minerais mais facilmente intemperizáveis tendem a solubilizar de maneira mais rápida os nutrientes.

Para compreender o intemperismo dos minerais, é necessário entender as reações químicas de superfície (Martins et al., 2004). Os sítios de adsorção na estrutura dos minerais reagem de forma diferenciada durante o processo de intemperismo, mas as reações de hidrólise, hidratação e troca iônica ocorrem de forma simultânea (Casey e Bunker, 1990). Os tratamentos térmicos, principalmente com temperaturas mais elevadas, aceleram o intemperismo dessas fontes alternativas, melhorando as condições para que essas reações ocorram mais rápido na estrutura das rochas, formando outros minerais e liberando elementos solúveis.

Ao analisar o contraste C5, observa-se que para o verdete, o tratamento com autoclave foi o que apresentou melhores resultados, dentre os tratamentos térmicos com elevação da temperatura. No fonolito, no granito e no gnaisse, o tratamento térmico apresentou menores valores quanto comparado aos demais tratamentos com aquecimento.

Machado (2012), utilizando autoclavagem em resíduos de rochas ornamentais (granito) associado ao ataque químico, observou que a autoclave proporcionou maior liberação de potássio comparado aos tratamentos utilizando o forno mufla, independente da solução extratora utilizada. O autor associa esse resultado ao aumento da reatividade pelo ataque químico e a solubilização da sílica e consequente liberação de potássio pelo colapso ou deformação da estrutura do mineral, causada pelo aumento da pressão.

Nascimento (2004), após extração alcalina em autoclave, observou que os maiores valores obtidos para a extração de potássio em uma rocha potássica de Poços de Caldas estavam associados à presença em maiores quantidades do mineral hidroxicantrinita no extrato e que estaria havendo uma modificação na estrutura dos silicatos presentes concomitante com a troca do íon K^+ pelo íon Na^+ , aumentando a disponibilidade desse elemento.

Comparando-se o tratamento térmico em forno micro-ondas com os tratamentos em forno mufla (contraste C6), nota-se que para o granito e gnaisse, o micro-ondas foi superior ao forno mufla e para o fonolito e verdete

esse tratamento apresentou resultados inferiores na liberação de potássio. Essa diferença pode estar relacionada à composição química desses materiais. Pinto et al. (2008), avaliando o efeito de micro-ondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas, encontraram que por difratometria de raios X não foram observadas alterações significativas na estrutura das fases cristalinas das argilas ativadas por microondas, entretanto houve pequena redução na área específica dessas argilas.

Em ambas as fontes alternativas, nota-se a superioridade do tratamento em forno mufla com resfriamento lento relacionado ao tratamento em forno mufla com resfriamento rápido (contraste C7).

No gnaiss e granito, a liberação de potássio relacionada aos tratamentos térmicos aplicados segue a seguinte ordem: material *in natura* > irradiação em forno micro-ondas > autoclavagem > aquecimento em forno mufla com resfriamento lento > mufla com resfriamento rápido.

O Verdete seguiu a seguinte ordem: autoclaveagem > aquecimento em forno mufla com resfriamento lento > mufla com resfriamento rápido > irradiação em forno micro-ondas > material *in natura*.

O comportamento do fonolito apresentou a seguinte ordem: aquecimento em forno mufla com resfriamento lento > mufla com resfriamento rápido > irradiação em forno micro-ondas > autoclaveagem > material *in natura*. Essa ordem foi inversa das concentrações de potássio relacionadas aos tratamentos térmicos utilizados no gnaiss e no granito. O tratamento com aquecimento em forno mufla foi significativamente superior aos demais tratamentos, principalmente quando o resfriamento foi realizado de forma lenta, sendo este o melhor tratamento para o fonolito.

O fato de o tratamento térmico em forno mufla ter apresentado melhores resultados para o fonolito pode ser explicado pela temperatura a qual essa fonte alternativa foi submetida (600 °C). Nessa temperatura, ocorrem alterações nos minerais constituintes da rocha, transformando-os em formas mais facilmente solubilizáveis. Os maiores valores de potássio extraído no fonolito sugerem que ocorreu a formação de fases amorfas mais solúveis nesta fonte alternativa.

Justo et al. (1993), estudando o comportamento da vermiculita pura e de uma mistura de vermiculita com mica, observaram um efeito endotérmico a cerca de 550 °C e perda de peso nos materiais, efeitos atribuídos à desidroxilação da mica. Esse fato também pode ter ocorrido com o granito e o gnaiss, a desidroxilação torna a ligação entre o potássio entre camadas e o mineral mais forte, deixando-o menos solúvel.

Segundo Machado (2012), a temperatura afeta a estabilidade dos minerais presentes nos resíduos, podendo assim, aumentar a solubilidade de um material em detrimento ao outro, dependendo do tipo e teor de minerais que os compõem.

Os contrastes C8 e C9 (Tabela 8) avaliam o comportamento dos extratores dentro das fontes alternativas submetidas aos diferentes tratamentos térmicos. Observando o contraste C8, constatou-se que o extrator água foi superior aos demais extratores apenas para o verdete quando submetido aos tratamentos material *in natura*, aquecimento em autoclave e em micro-ondas, para a concentração de K em solução. Esse extrator disponibiliza apenas a forma prontamente solúvel de potássio, não ligada à estrutura dos minerais.

No extrator água, o verdete apresentou maior concentração de potássio liberado que as outras fontes alternativas. Esses resultados podem ser explicados pelo fato de o verdete apresentar em sua constituição micas, minerais que se expandem mais facilmente e sofrem desidroxilação em menores temperaturas (Justo et al., 1993). Ou seja, pode ter ocorrido um colapso das micas interestratificadas e menor disponibilização do potássio. Nos tratamentos em forno mufla, o verdete disponibilizou maior quantidade de potássio quando o extrator utilizado foi o ácido cítrico (Tabela 5 C9).

Para o gnaiss, o ácido cítrico foi significativamente superior aos demais extratores quando a fonte foi submetida aos tratamentos térmicos autoclave e aquecimento em forno mufla com resfriamento rápido (contraste C9). Quando o gnaiss foi submetido aos outros três tratamentos térmicos (material *in natura*, micro-ondas e mufla com resfriamento lento), o Mehlich-1 foi significativamente superior ao ácido cítrico, extraíndo maior quantidade de potássio do material.

Para o granito, o ácido cítrico apresentou extração de potássio significativamente superior aos demais extratores em quase todos os tratamentos térmicos, exceto quando o material não foi aquecido (material *in natura*). No fonolito, independentemente do tratamento térmico, ao qual essa fonte alternativa foi submetida, o extrator ácido cítrico foi quem extraiu maiores concentrações de potássio.

De acordo com Vallareli (1993), os fertilizantes termopotássicos caracterizam-se por sua insolubilidade em água e solubilidade em ácido cítrico e em solução de citrato de amônio.

Tabela 8. Contrastes médios das concentrações de potássio extraídas em cada um dos extratores, dentro de cada fonte alternativa

FONTE	TRATAMENTO TERMICO	^{1/} C ₈	C ₉
GNAISSE	S/A	-926,77**	316,02**
	A	-1046,15**	-200,81**
	MI	-1115,16**	196,44**
	ML	-362,47**	19,28**
	MR	-328,39**	-44,67**
GRANITO	S/A	-513,93**	45,62**
	A	-675,46**	-516,57**
	MI	-589,63**	-442,18**
	ML	-472,76**	-86,25**
	MR	-453,92**	-28,94**
VERDETE	S/A	597,24**	-54,77**
	A	211,04**	-537,66**
	MI	330,79**	-505,00**
	ML	-3534,60**	-63,67**
	MR	-3324,63**	-221,43**
FONOLITO	S/A	-5637,87**	-1929,89**
	A	-5173,63**	-4145,55**
	MI	-4299,66**	-2279,06**
	ML	-10499,10**	-344,69**
	MR	-9235,89**	-3905,87**

** significativo a 1% de probabilidade; ^{1/} C₈ = água vs (Mehlich-1 + ácido cítrico); C₉ = Mehlich-1 vs ácido cítrico.

Esse comportamento é importante, pois o ácido cítrico é considerado o extrator que mais se assemelha com as condições de absorção das raízes, uma vez que ácidos orgânicos são liberados pela decomposição da matéria orgânica, pela atividade biológica e exsudatos radiculares no solo, aumentando a disponibilidade de nutrientes na região radicular (rizosfera). Muitas plantas exsudam ácidos orgânicos de baixo peso molecular como o ácido cítrico na rizosfera (Nogueira et al., 2001) e, conseqüentemente, aumentam a absorção de nutrientes pelas raízes (Harley e Gilkes, 2000).

Em geral, o ácido cítrico promoveu maior extração de potássio em todas as fontes alternativas, seguido pela solução Mehlich-1 e água, respectivamente.

Os minerais que possuem potássio em sua estrutura, quando em contato com as soluções extratoras, tendem a trocar os íons K^+ por outros cátions presentes na solução como H^+ , pelo excesso de cátions no meio (Martins et al., 2004). Como os extratores ácidos liberam maior quantidade de H^+ na solução, estes conseguem extrair maior quantidade de nutrientes que a água.

Os dados obtidos por Machado (2012) foram semelhantes, tendo a solução Mehlich-1 (solução ácida) extraído mais potássio ao longo do tempo em todos os materiais e a água extraído menos potássio por liberar na solução, apenas o potássio prontamente solúvel. As soluções ácidas (Mehlich-1 e ácido cítrico) extraem o potássio principalmente na forma trocável. Essa forma inclui todo o potássio em solução e o adsorvido eletrostaticamente as cargas negativas e, em algumas situações, uma pequena fração de potássio não-trocável (Ernani et al., 2007).

Silva (1999), estudando a liberação de potássio em solos utilizando ácidos cítrico e oxálico, concluiu que a velocidade de liberação foi maior quando se utilizou o ácido cítrico e atribuiu os teores de potássio extraídos, em grande parte, à forma não trocável. Segundo esse mesmo autor, os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como o ácido cítrico e o oxálico, são utilizados como extratores padrão em estudos de cinética de liberação de

potássio, uma vez que podem facilitar a intemperização de minerais pela formação de compostos nos quais o potássio encontra-se mais disponível.

O fato dos valores do extrator ácido cítrico serem superiores aos valores proporcionados pelo Mehlich-1 pode ser explicado pela estrutura do ácido cítrico. O ácido cítrico é um ácido tricarboxílico (possui três grupamentos COOH), podendo se dissociar e liberar seus prótons. Os prótons dissociados podem promover alterações químicas nos minerais, favorecendo sua alteração e a liberação de nutrientes, como o potássio; sendo que o ânion remanescente (citrato) pode formar complexos solúveis com cátions metálicos (Sposito, 1989), diminuindo a possibilidade de interação (precipitação) do potássio com outros elementos em solução, ou seja, diminuindo a saturação do meio aquoso pelo potássio, favorecendo a dissolução desse elemento para o meio.

Machado (2012), estudando o ataque químico em resíduos de rochas submetidos a tratamentos térmicos também encontrou melhores resultados para os tratamentos nos quais os materiais foram colocados em contato com soluções ácidas, como é o caso dos extratores ácido cítrico e Mehlich-1 utilizados neste trabalho.

Observando a figura 1, pode-se inferir que a liberação de potássio foi mais efetiva nas primeiras extrações, assim como o observado por Machado (2012), sugerindo que os extratores, possivelmente, liberaram potássio proveniente de sítios mais próximos à superfície do mineral (sítios de adsorção menos específicos), situados nas bordas ou nas entre camadas, próximas das bordas dos minerais.

Esses resultados corroboram com os encontrados por Song e Huang (1988), que estudando a cinética de liberação de potássio de minerais puros (biotita, muscovita, microclínio e ortoclásio) pela ação do ácido oxálico, observaram rápida liberação em curto período, justificada pela exposição de íons potássio na superfície das partículas dos minerais, assim como a possibilidade de, durante o processo de preparação das amostras, ocorrerem algum tipo de dano na estrutura dos minerais próximos à superfície das partículas. Esses danos facilitariam o acesso do extrator ao potássio situado

nas entre camadas ou interstícios, tornando os minerais mais susceptíveis à liberação de potássio na solução.

O dano causado à estrutura dos minerais citados por Song e Huang (1988), pode ter sido causado pela moagem das rochas e também pelos tratamentos térmicos aos quais as fontes alternativas utilizadas neste estudo foram submetidas.

Segundo Castilhos e Meurer (2001), com o aumento do tempo de extração, a solubilização provocada pela ação de ácidos orgânicos vai avançando em direção ao centro das partículas, onde o potássio é retido mais fortemente, ocasionando um decréscimo acentuado na taxa de liberação desse nutriente. Nesse momento, a liberação de potássio passa a ser controlada pela taxa de difusão do potássio, nas entre camadas do centro das partículas em direção às bordas externas dos minerais.

No gnaiss para os extratores Mehlich-1 e ácido cítrico na primeira extração, foram liberados pouco menos da metade do potássio total extraído (38,82 % no Mehlich-1 e 47,45 % no ácido cítrico), na segunda extração, foram extraídos aproximadamente 20 % (19,11 e 17,83 %, respectivamente) e nas demais extrações, foram extraídos em torno de 10 % do potássio total.

O ácido cítrico na primeira extração liberou 69,06 % do potássio total extraído do granito; 12,76 % na segunda extração; 7,25 % na terceira e pouco mais de 3 % nas demais extrações. Na primeira extração, o extrator Mehlich-1 liberou 46,92 % do potássio total para o granito e nas demais extrações foram liberados: 23,84 % - 11,48 % - 7,01 % - 5,94 %, respectivamente.

Para o verdete, a liberação de potássio nos extratores ácido cítrico e Mehlich-1 tiveram um comportamento semelhante nas seis extrações realizadas, liberando na primeira extração mais de 50% do potássio total extraído, sendo 59,22 % do potássio extraído para o extrator Mehlich-1 e 56,76 % para o ácido cítrico. Nas demais extrações, o potássio liberado a partir do verdete para o extrator ácido cítrico seguiu a seguinte ordem: na segunda extração foram liberados 16,14 %; na terceira 15,43 %; na quarta 4,85 %; na quinta 3,69 % e na sexta 3,12 %. Para o Mehlich-1 a partir da segunda

extração, a porcentagem de liberação de potássio foi 14,43 % - 9,69 % - 5,97 % - 6,49 % - 4,20 %, respectivamente.

O gnaïsse, o granito e o verdete, quando submetidos ao extrator água, tiveram um comportamento bem diferente de quando expostos aos demais extratores, a liberação de potássio nesse extrator foi mais bem distribuída ao longo das extrações, mesmo a quantidade de potássio extraída sendo menor, sendo cerca de 25 % do potássio total liberado na primeira e 25 % na segunda extração e o restante bem distribuído entre as demais.

O fonilito, quando submetido ao extrator Mehlich-1, liberou maior quantidade de potássio na segunda extração (26,76 %) e quantidade semelhante de potássio na primeira e na terceira extração (15,88 e 15,23 %, respectivamente). Nas outras três extrações, foram liberados aproximadamente 14 % do potássio total extraído nas seis extrações realizadas.

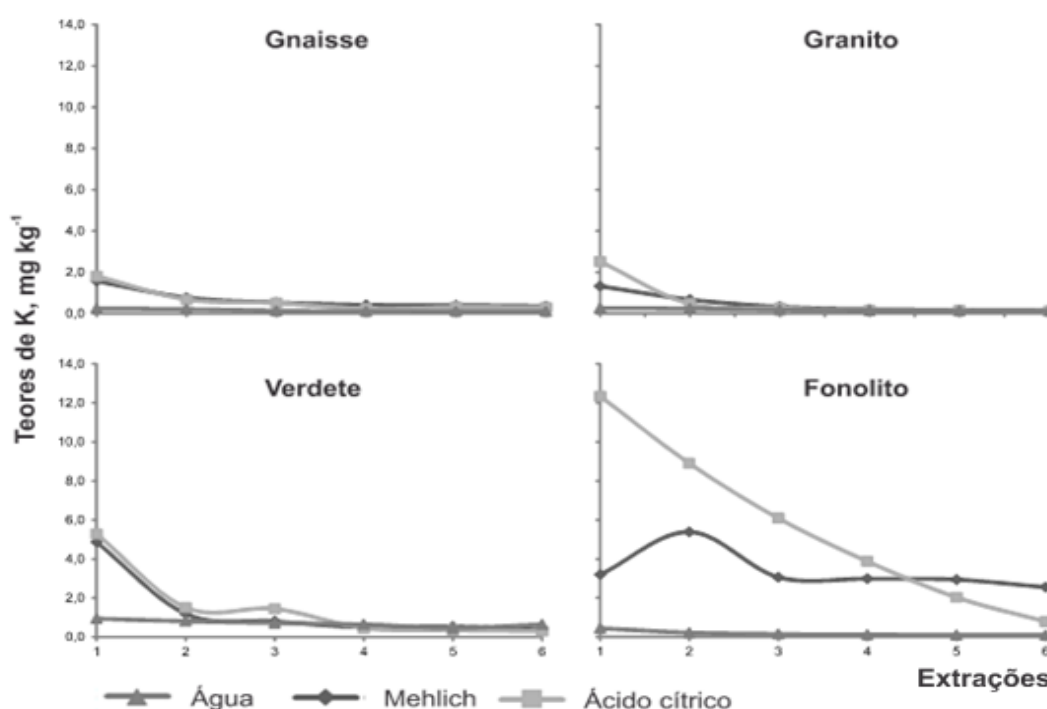


Figura 1. Potássio extraído ao longo de seis extrações em cada um dos três extratores: Mehlich-1, ácido cítrico e água, para cada uma das fontes alternativas: granito, gnaïsse, fonolito e verdete, independente dos tratamentos térmicos aplicados.

Para os extratores ácido cítrico e água, a maior quantidade de potássio liberada no fonolito foi na primeira extração, 36,28 % para o ácido cítrico e 40,27 % para água. Na segunda extração, o ácido cítrico liberou 26,17 %, na terceira 17,90 % e nas demais extrações menos que 10 % em cada uma delas. Para o extrator água, na segunda extração, foram liberados 19,37 % de potássio e nas demais extrações, foram liberados aproximadamente 10 % do potássio total extraído.

Conclusões

- Dentre as fontes alternativas de potássio estudadas, o fonolito liberou maior quantidade de potássio.
- O tratamento térmico com aquecimento em forno mufla com posterior resfriamento lento, independentemente do extrator utilizado, destacou-se para o fonolito na liberação de potássio.
- Para o granito e o gnaiss, o material *in natura* se destacou independente do extrator utilizado.
- Para o Verdete, o tratamento térmico que mais liberou potássio, independente do extrator utilizado, foi o tratamento em autoclave.
- A liberação de potássio a partir das fontes alternativas estudadas, independente do tratamento térmico e do extrator utilizado, seguiu a seguinte ordem: fonolito > verdete > gnaiss > granito.
- O ácido cítrico mostrou-se mais efetivo na dissolução das fontes alternativas liberando mais potássio quando comparado aos extratores Mehlich-1 e a água.

Referências

- ALMEIDA, S. H. S. Estruturação Tectônica da Borda Norte da Cunha de Guaxupé na Região de Alfenas (MG). Rio Claro: UNESP, 1997, 156p. TESE (Mestrado em Geologia Regional) Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista-UNESP, 1997.
- ANDRADE, P.M.; NETO, H.S.N.; MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C.M.F. Efeito da Adição de Fonolito na Sinterização de Argila Caulínica. *Cerâmica*, 51:361-370, 2005.
- ARAÚJO, M.S. Estudo do uso de rocha potássica como fertilizante de liberação lenta – Projeto de graduação (Graduação em Engenharia Metalúrgica) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Rio de Janeiro, 2010.
- BASSET, W.A. Role of hydroxyl orientation in mica alteration. *Geological Society of America Bulletin*, New York, 71:449-456, 1960.
- CASEY, W.H. & BUNKER, B. The leaching of mineral and glass surfaces during dissolution. In: HOCELLA JR., M.F.; WHITE, A. (Ed.). *Mineral-water interface geochemistry*. Washington: Mineralogical Society of American, 397-426 p. (Reviews in Mineralogy, v. 13), 1990.
- CASTILHOS, R.M.V & MEURER, E.J. Cinética de liberação de potássio em Planossolo do Estado do Rio Grande do Sul. *Ciência Rural*, Santa Maria, 31:979-983, 2001.
- DIAS, L.C. & GASPAR JÚNIOR, L.A. Estudo das propriedades mineralógicas e petrográficas dos gnaisses graníticos da região de alfenas - mg e sua aplicação no setor de rochas ornamentais. 2ª Jornada Científica da Geografia: Paradigmas da Geografia e Contradições do Século XXI, 2010.
- DUARTE, W. M. Potencial das rochas flogopitito, granito e sienito na disponibilização de potássio em solos. Dissertação (mestrado). Centro de Ciências Agroveterinárias / UDESC. Lages, 43 p. 2010.

- DUTRA, L. G. Minerais potássicos, acidificados ou não, utilizados como fontes de nutrientes para o milho (*Zea mays* L.) em casa de vegetação. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 83p. 1980.
- ERNANI, P.R.; ALMEIDA, J.A. & SANTOS, F.C. Potássio. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B. & NEVES, J.C.L. Fertilidade do solo. Viçosa: SBCS/UFV. 551-594 p., 2007.
- FAQUIN, V. Efeito do tratamento térmico do sienito nefelínico adicionado de calcário dolomítico, na disponibilidade de potássio ao milho (*Zea mays* L.), em casa de vegetação. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba. 115p. 1982.
- FERREIRA, D.F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. Revista Científica Symposium, Lavras, 6:36-41, 2008.
- FONTES, M.P.F. Intemperismo de rochas e minerais. In: J.C. Ker; N. Curi; C.E.G.R. Schaefer; P. Vidal-Torrado. (Org.). Pedologia - Fundamentos. 1ed. Viçosa, M.G.: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1:171-206, 2012.
- FRANCISCO, E.A.B.; PROCHNOW, L.I.; TOLEDO, M.C.M. & FERRARI, V.C.; JESUS, S.L. Thermal treatment of aluminous phosphates of the crandallite group and its effect on phosphorus solubility. Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.), 64:269-274, Maio/Junho 2007.
- GONÇALVES, A.S.F.; MARTINS, V.; MARCHI, G.; GUILHERME, L.R.G.; MARTINS, E.S. Estudo da Solubilidade de uma fonte não convencional de potássio para fins agrícolas. Fertbio 2012, Maceió, Al, 2012.
- HARLEY, A. D. & GILKES, R. J. Factors influencing the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: a geochemical overview. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 56:11-36, 2000.
- JUSTO A.; PÉREZ-RODRÍGUEZ J.L.; SÁNCHEZ-SATO P.J. Thermal study of vermiculites and mica-vermiculite interstratifications. Journal of Thermal Analysis, 40:59:65, 1993.
- LEITE, P. C. Efeitos de tratamentos térmicos em misturas de verdete de Abaeté, fosfato de Araxá e calcário magnesiano, na disponibilidade de

- potássio e fósforo. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras. 146p, 1985.
- LOPES, A. S.; Freire, J. C.; Aquino, L. H. & Felipe, M. P. Contribuição ao estudo da rocha potássica - Verdete de Abaeté (Glaucionita) para fins agrícolas. *Agros*, 2:32-42. 1972.
- MARTINS, J.C.; MARTINS, E.S. & REATTO, A. Revisão de intemperismo de micas – Planaltina, DF : Embrapa Cerrados, 48 p., 2004.
- MACHADO, R.V.; Liberação de potássio de resíduos de rochas ornamentais: efeito de tratamentos químicos e térmicos – Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2012.
- MENEZES, R.R.; FERREIRA, H.S.; NEVES, G. de A. & FERREIRA, H.C. The use of granite wastes as ceramic raw materials. *Cerâmica*, 48:92-101, 2002.
- NASCIMENTO, M. & LOUREIRO, F.E.L. Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 66 p., Série Estudos e Documentos, 61, 2004.
- NOGUEIRA, F.D.; SILVA, F.A.M.; GUIMARÃES, P.T.G.; SILVA, E.B.; GODINHO, A. & MALTA, M.R. Respostas de mudas de cafeeiro à aplicação de fosfato natural e ácido cítrico. In: Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, Vitória: EMBRAPA, 1 CD-ROM, 2001.
- PÁDUA, E.J. Rochagem como adubação complementar para culturas oleaginosas – Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.
- PINTO, A.C. Efeito de micro-ondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas. *Quim. Nova*, 31:562-568, 2008.
- SANTOS, E. A. Efeito da Acidificação do Verdete de Abaeté na Disponibilidade do Potássio para Milho (*Zea mays* L.) em Casa de Vegetação. 126p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, 1984.

- SILVA, A.A.S.; MEDEIROS, M.B.; SAMPAIO, J.A.; GAMIDO, F.M.S. Verdete de cedro de Abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO. *Revista Matéria*, 17:1062-1073, 2012a.
- SILVA, A.A.S.; MEDEIROS, M.E.; SAMPAIO, J.A.; GARRIDO, F.M.S. Síntese e caracterização de materiais com liberação controlada de potássio: efeito da ativação mecanoquímica. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindoia, SP, 2012b.
- SILVA, A.A.S.; MEDEIROS, M.E.; SAMPAIO, J.A.; GARRIDO, F.M.S. Caracterização do verdete de cedro de Abaeté para o desenvolvimento de um material com liberação controlada de potássio. *Revista Holos*, ano 28, 5:42-51, 2012c.
- SILVA, A.O.; MANCUSO, M.A.C.; NETO, J.F.; COSTA, C.H.M.; MENEGALE, M.L.C.; CASTRO, G.S.A.; SORATTO, R.P.; CRUSCIOL, C.A.C. Nutrição da cultura do milho em função de doses de fertilizante potássico agrícola a partir de rocha fonolito. XXVIII Congresso Brasileiro de Milho e Sorgo – Potencialidades, Desafios e Sustentabilidade. Goiânia, GO, Brasil, 2155-2159 p., 2010.
- SILVA, D.J., MENDES, A.M.S., SILVA, D.O.M., LINS, M.A., & SILVA, E.R. Potencial de um resíduo de mineração de flogopitito na liberação de nutrientes. i. características químicas do solo. XXXII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Cruz das Almas, Bahia, 2009.
- SILVA, V.A. Potássio em solos de regiões cafeeiras de Minas Gerais: formas e cinética de liberação por ácidos orgânicos. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG. 104 p. 1999.
- SONG, S.K. & HUANG, P.M. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:383-390, 1988.
- SPARTKS, D.L. Kinetics of soil chemical processes. London: Academic Press, 210 p., 1989.
- SPOSITO, G. The chemistry of soil. New York: Oxford University, 277 p., 1989.

- TEIXEIRA, A.M.S.; SAMPAIO, J.A.; GARRIDO, F.M.S.; MEDEIROS, M.E.
Avaliação da rocha fonolito como fertilizante alternativo de potássio.
Revista Holos ISSN 1807-1600, ano 28, 5:21-33, 2012.
- TEIXEIRA, A.M.S.; SAMPAIO, J.A.; GARRIDO, F.M.S.; MEDEIROS, M.E.
Technological Characterization of Phonolite Rock to be Applied as
Source of Nutrients to the Brazilian Agriculture. in EPD Congress 2011
(eds S. N. Monteiro, D. E. Verhulst, P. N. Anyalebechi and J. A.
Pomykala), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. 1:81-86, 2011.
- VALARELLI, J.V. & GUARDANI, R. Estudos experimentais para utilização das
rochas potássicas de Poços de Caldas como fertilizantes. Fertilizantes,
3:4-7, 1981.
- VALLARELI, J.V. Ardósias Verdete de Cedro do Abaeté na Produção de
Termofosfato Potássico Fundido e sua Eficiência Agronômica. Anais da
Academia Brasileira de Ciências, 31:363-375, 1993.
- YANG, D. Extracting potassium from potash feldspar, Patente CN1261601-A,
1996.

CAPÍTULO 3

POTÁSSIO, FONTES ALTERNATIVAS E TRATAMENTOS TÉRMICOS NA NO DESENVOLVIMENTO INICIAL DO MILHO (*Zea mays L.*)

Resumo - O Brasil é dependente da importação de fertilizantes potássicos. Devido a esse fato, materiais rochosos para fornecimento desses elementos estão sendo testados, visando reduzir essa dependência. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da utilização de fontes alternativas de potássio, submetidas a tratamentos térmicos, no fornecimento de potássio para plantas de milho (*Zea mays L.*). O delineamento experimental adotado foi em blocos casualizados, em um esquema fatorial $(3 \times 5) + 1$, sendo três fontes alternativas de K (verdete, fonolito e granito), submetidas a cinco diferentes tratamentos (aquecimento em forno mufla com resfriamento lento, aquecimento em forno mufla com resfriamento rápido, radiação em forno micro-ondas, autoclavagem, e o material *in natura*). As fontes alternativas foram comparadas com o cloreto KCl. Amostras de solo contendo 2 dm³ de TFSA, foram incubadas durante 20 dias. Após a adubação, em cada vaso foram aplicadas as fontes alternativas de potássio. Realizou-se o plantio com cinco sementes de milho e posterior desbaste deixando três plantas por vaso. Decorridos 40 dias da semeadura, foi realizado o corte da parte aérea das plantas, a coleta de amostras de solo para análise dos teores de potássio e separação das raízes. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e desdobrados em contrastes ortogonais. O fonolito disponibilizou mais potássio às plantas de milho, principalmente quando submetido ao tratamento térmico em forno mufla com resfriamento lento. Nos colmos e raízes do milho, o conteúdo de potássio foi maior para o tratamento adicional utilizando como fonte de potássio o KCl do que quando se utilizou as fontes alternativas.

PALAVRAS-CHAVE: liberação de potássio, mufla, fonolito.

CHAPTER 3

POTASSIUM, ALTERNATE SOURCES AND THERMIC TREATMENTS ON MAIZE INITIAL DEVELOPMENT (*Zea mays L.*)

Abstract – Brazil is dependent on potassium fertilizers importation. Aiming to reduce this dependency, rocky material has been tested for this element supply. The objective of this work was to evaluate the effect of alternate potassium sources usage, submitted to thermic treatments, on potassium supply, for maize plants (*Zea mays L.*). The adopted experimental design was the one in casualized blocks, in a factorial scheme (3 x 5) + 1, with three alternate K sources (verdete, phonolite and granite), submitted to five different treatments (heating in muffle furnace with slow cooling, heating in muffle furnace with fast cooling, radiation in microwave oven, autoclave and *in natura* material). The alternate sources were compared with chloride KCl. Soil samples containing 2 dm³ of TFSA, were incubated during 20 days. After fertilization, the alternate potassium sources were applied in each vase. After 40 days of seeding, the cut of plants aerial parts, soil samples coleta for potassium levels analysis and roots separation were carried out. The obtained data were submitted to variance analysis and unfolded in orthogonal contrasts. Phonolite made more potassium available to the maize plants, mainly when submitted to thermic treatments in muffle furnace with slow cooling. On maize stems and roots, potassium content was higher for the additional treatment using KCl as potassium source than when the alternate sources were used.

KEY WORDS: potassium liberation, muffle, phonolite.

Introdução

Nosso país é um dos principais produtores agrícolas mundial e altamente dependente da importação de fertilizantes (Nascimento e Loureiro, 2004), principalmente os potássicos. Com o objetivo de reduzir a dependência de fertilizantes, estão sendo estudados materiais provenientes de rochas silicáticas, de ampla ocorrência no território brasileiro, em aplicação direta no solo (Silva, et al. 2009; Silva et al., 2010; Teixeira et al., 2012; Pádua, 2012) ou por meio de tratamentos biológicos (Bigham et al., 2001; Yuan et al., 2004; Badr et al., 2006; Calvaruso et al., 2006) , químicos (Santos, 1984; Machado, 2012; Silva et al., 2012b; Gonçalves et al., 2012) e/ou físicos (Leite, 1985; Araújo, 2010; Duarte, 2010; Silva et al., 2012a) .

Fontes alternativas provenientes de rochas ou minerais industriais que apresentam elevados teores de potássio podem ser utilizadas para a produção de sais de potássio ou aplicação direta no solo como fertilizantes de liberação lenta. Desse modo, o desenvolvimento de um novo insumo agrícola, derivado de uma rocha existente no território nacional, beneficiaria o setor agrícola e mineral (Silva, 2009).

Alguns dos minerais e rochas avaliadas em estudos com rochas potássicas são: carnalita, biotita, leucita, nefelina sienito, micaxisto, feldspato potássico, clorita xisto, muscovita e verdete (Lopes et al. 1972; Dutra, 1980; Faquin, 1982; Eichler e Lopes, 1983; Leite, 1985). As rochas e minerais podem ser aplicadas puras ou em misturas, *in natura*, ou após sofrerem algum processo, com o objetivo de aumentar a reatividade e solubilização desses materiais.

Ribeiro *et al.* (2006), trabalhando com rochas ultramáfica e brecha, observaram que essas rochas contribuíram para o aumento do K trocável em Latossolo Amarelo. Os mesmos autores relataram a liberação de K das rochas brecha alcalina, biotita xisto e ultramáfica alcalina, de forma a atender a demanda de dois cultivos sucessivos. A rocha ultramáfica destacou-se por apresentar poder corretivo da acidez e liberação de outros nutrientes, além do K.

Por tanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da utilização de fontes alternativas de potássio, submetidas a tratamentos térmicos, no fornecimento de potássio para plantas de milho (*Zea mays L.*), cultivadas em casa de vegetação, assim como o efeito da adição desses tratamentos nos teores de potássio do solo.

Material e Métodos

Os materiais utilizados como fonte alternativa de potássio foram obtidos a partir da moagem e peneiramento da rocha verdete, fonolito, e de um resíduo de rocha ornamental (composto basicamente por granito), coletado em filtro prensa oriundo do corte de rochas ornamentais, realizado no município de Cachoeiro do Itapemirim – ES. Os materiais foram secos em estufa a 70 °C. As amostras foram passadas em peneira de 270 mesh para uniformização da granulometria.

O delineamento experimental adotado foi em blocos casualizados, em um esquema fatorial (3 x 5) + 1, sendo três fontes alternativas de K (verdete, fonolito e granito), submetidas a cinco diferentes tratamentos (aquecimento em forno mufla com resfriamento lento, aquecimento em forno mufla com resfriamento rápido, radiação em forno micro-ondas, autoclavagem, e o material *in natura*). As fontes alternativas foram comparadas com o cloreto de potássio, fertilizante amplamente utilizado na agricultura, com quatro repetições, totalizando 16 tratamentos e 64 unidades experimentais.

Os tratamentos térmicos foram realizados da seguinte forma: 1 – material *in natura* (sem aquecimento); 2 – elevação da temperatura (127 °C) e pressão (1,4 atm) em autoclave por 2 horas; 3 – exposição do material previamente umedecido (10 % do peso do material em água) à radiação em micro-ondas por 10 minutos ; 4 – aquecimento em forno mufla a 600 °C por 1 hora e resfriamento natural dentro do forno até a temperatura de 250 °C, em seguida, a amostra foi retirada e colocada em dessecador até atingir a temperatura ambiente; 5 – aquecimento em forno mufla a 600 °C por 1 hora, resfriamento da amostra dentro do forno até a temperatura de 250 °C e posterior resfriamento rápido em banho de gelo .

Para realização dos tratamentos térmicos, foram pesados 300 gramas de cada uma das fontes alternativas. Nos tratamentos em forno mufla, as fontes alternativas foram acondicionadas em cadinhos de porcelana levadas ao forno por uma hora e posteriormente resfriadas de forma lenta ou rápida. Para o tratamento em autoclave, as fontes alternativas foram colocadas em sacos plásticos e levadas ao autoclave por duas horas e, para o tratamento com micro-ondas, as fontes alternativas foram acondicionadas em becker de vidro e levadas ao forno por 10 minutos.

Foram coletadas amostras de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico, no município de Alegre, na profundidade de 20 - 40 cm. Após coletadas, as amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de 2,0 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Foram retiradas subamostras representativas para caracterização física e química do solo.

As amostras de solo foram caracterizadas quimicamente quanto a: pH em H_2O 1 : 2,5 (v/v) de solo:solução; Ca^{2+} e Mg^{2+} extraídos por solução de KCl 1 mol L^{-1} determinados por espectrometria de absorção atômica; Al^{3+} extraído por solução de KCl 1 mol L^{-1} e determinado por titulometria; K^+ e Na^+ e P extraídos por Mehlich-1 e determinados, respectivamente, por fotometria de chama e colorimetria; (EMBRAPA, 1997). Acidez potencial (H + Al) extraída por acetato de cálcio $0,5\text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,0 e determinado por titulometria (EMBRAPA, 1997). A caracterização física do solo foi realizada pela análise granulométrica por agitação lenta, obtendo-se as frações silte e argila pelo método da pipeta (Almeida et al., 2012); densidade do solo (D_s) pelo método da proveta e densidade de partículas (D_p) pelo método do balão volumétrico (EMBRAPA, 1997). A partir dos resultados de D_s e D_p , calculou-se a porosidade total (P). Na tabela 1, encontram-se os resultados da caracterização química e física do solo.

As amostras de solo contendo 2 dm^3 de TFSA foram acondicionadas e homogeneizadas em sacos plásticos onde se realizou a aplicação de calcário. Umedeceu-se o solo até que as amostras atingiram 60 % da porosidade total (P), de acordo com Freire et al. (1980), sendo incubadas durante 20 dias. Os

sacos plásticos foram fechados de forma a vedar o máximo possível, evitando perda de umidade. A cada 48 horas, os sacos plásticos eram abertos para a eliminação do CO₂, proveniente da reação de neutralização da acidez e, em seguida, novamente fechados para evitar a perda de umidade.

A aplicação do corretivo foi realizada com objetivo de atingir 50 % da saturação por bases, considerando a caracterização química do solo, e de acordo com Prezotti et al. (2007), para a cultura do milho.

Após período de incubação, as amostras foram secas e destorroadas para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Nas amostras de 2 dm³, realizou-se a adubação nitrogenada utilizando o nitrato de amônio e a adubação fosfatada, utilizando fosfato de amônio. As doses foram estabelecidas de acordo com experimentos conduzidos em casa de vegetação (Novais et al., 1991). A adubação nitrogenada foi realizada na etapa de preparo do solo e também em cobertura, sendo a adubação de cobertura parcelada em três aplicações.

Tabela 1. Caracterização química e física do Latossolo Vermelho Amarelo

¹ Atributos		
Areia	(g kg ⁻¹)	250
Silte	(g kg ⁻¹)	50
Argila	(g kg ⁻¹)	700
Densidade do solo	(kg dm ⁻³)	1,00
Densidade de partículas	(kg dm ⁻³)	2,65
Porosidade	(%)	62
pH H ₂ O		5,30
¹ P	(mg dm ⁻³)	2,80
K ⁺	(mg dm ⁻³)	11,7
Ca ⁺	(cmol _c dm ⁻³)	0,73
Mg ²⁺	(cmol _c dm ⁻³)	0,24
Al ³⁺	(cmol _c dm ⁻³)	0,30
H+Al	(cmol _c dm ⁻³)	1,60
Soma de Bases	(cmol _c dm ⁻³)	1,02
CTC potencial	(cmol _c dm ⁻³)	2,62
CTC efetiva	(cmol _c dm ⁻³)	1,30
Saturação por bases	(%)	39,00

¹/pH em H₂O, cálcio e magnésio extraídos por solução de KCl determinados por espectrometria de absorção atômica; alumínio extraído por solução de KCl; potássio, sódio e fósforo extraídos por Mehlich-1 e determinados, respectivamente, por fotometria de chama e colorimetria; acidez potencial extraída por acetato de cálcio e determinado por titulometria; textura pelo método da pipeta por agitação lenta; densidade do solo pelo método da proveta e densidade de partículas pelo método do balão volumétrico.

Após a adubação, em cada vaso, foram aplicadas em todo o volume do solo (homogeneizadas) as fontes alternativas de potássio previamente tratadas (tratamentos térmicos descritos anteriormente), nas doses descritas na Tabela 2.

O plantio foi realizado após umedecimento prévio do solo, utilizando cinco sementes de milho por vaso. Após a emergência, realizou-se o desbaste deixando apenas as três plantas mais vigorosas de cada vaso. Decorridos 40 dias da semeadura, foi realizado o corte da parte aérea das plantas, a coleta de amostras de solo para análise dos teores de potássio e separação das raízes. A parte aérea (folhas e colmos separadamente) e as raízes foram secas em estufa de ventilação forçada de ar, a 65 °C até o peso constante para obtenção da massa seca.

Depois de secas, tanto a parte aérea quanto as raízes foram moídas para análise dos teores de K determinados por fotometria de chama após digestão nitroperclórica da matéria seca, segundo metodologia descrita por Embrapa (1997), sendo calculado o conteúdo de K por meio da produção de massa seca. As amostras de solo coletadas em cada vaso foram secas ao ar e analisadas para quantificação do K trocável, segundo a Embrapa (1997).

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância utilizando o Programa Sisvar (Ferreira, 2008). Os efeitos dos fatores: fontes alternativas de potássio e tratamentos térmicos aos quais estas fontes foram submetidas, além do tratamento adicional (KCl), foram desdobrados em contrastes ortogonais. Esses contrastes foram montados de forma a comparar o tratamento adicional com as fontes alternativas contraste C1, comparar as fontes alternativas entre si, independente dos tratamentos térmicos utilizados contrastes C2 e C3 (tabela 3), e avaliar os tratamentos térmicos dentro de cada fonte alternativa (tabela 4).

Tabela 2. Descrição das doses aplicadas de cada uma das fontes de potássio utilizadas no experimento de casa de vegetação

FONTE	TEOR K TOTAL	DOSE K APLICADA	DOSE K ₂ O APLICADA	
	%	mg dm ³	mg dm ³	kg ha ⁻¹
KCl	-	100,00	121,00	242,00
GRANITO	3,18	180,00	6849,06	13698,12
VERDETE	8,68	180,00	2509,22	5018,44
FONOLITO	6,89	180,00	3161,10	6322,20

Tabela 3. Contrastes ortogonais aos quais foram submetidas às médias de matéria seca de folhas, colmos e raízes; conteúdo de K nas folhas, colmos e raízes, teores de K no solo, comparando as fontes alternativas de potássio

TRATAMENTOS	C1	C2	C3
GR	-1	2	0
V	-1	-1	-1
F	-1	-1	1
KCl	3	0	0

C1 = KCl – (GR + V + F) / C2 = GR – (V + F) / C3 = F – V / GR – granito / V – verdete / F – fonolito / S/A – *in natura* (sem aquecimento) / MI – radiação micro-ondas / A – autoclavagem / ML – aquecimento em forno mufla com resfriamento lento / MR – aquecimento em forno mufla com resfriamento rápido.

Tabela 4. Contrastes ortogonais aos quais foram submetidas às médias de matéria seca de folhas, colmos e raízes; conteúdo de K nas folhas, colmos e raízes, teores de K no solo, comparando os tratamentos térmicos dentro de cada fonte alternativa de potássio

CONTRASTES	FONTES	S/A	A	MI	ML	MR
C4	GR	4	-1	-1	-1	-1
	F	4	-1	-1	-1	-1
	V	4	-1	-1	-1	-1
C5	GR	0	3	-1	-1	-1
	F	0	3	-1	-1	-1
	V	0	3	-1	-1	-1
C6	GR	0	0	2	-1	-1
	F	0	0	2	-1	-1
	V	0	0	2	-1	-1
C7	GR	0	0	0	1	-1
	F	0	0	0	1	-1
	V	0	0	0	1	-1

C4 = S/A vs (A + MI + ML + MR) / C5 = A vs (MI + ML + MR) / C6 = MI vs (ML + MR) / C7 = ML vs MR / GR – granito / V – verdete / F – fonolito / S/A – *in natura* (sem aquecimento) / MI – radiação micro-ondas / A – autoclavagem / ML – aquecimento em forno mufla com resfriamento lento / MR – aquecimento em forno mufla com resfriamento rápido.

Resultados e Discussão

As médias dos teores de potássio no solo e da produção de matéria seca de folhas, colmos e raízes, assim como o acúmulo de potássio nas plantas de milho após 40 dias de experimento, em função das fontes utilizadas e tratamentos térmicos realizados, são apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Médias dos teores de potássio no solo e da produção de matéria seca, acúmulo de potássio nas folhas e colmos das plantas de milho, após 40 dias de experimento, em função das fontes alternativas utilizadas e dos tratamentos térmicos aos quais as fontes foram submetidas

FONTE	^{1/} TT	SOLO	FOLHA		COLMO		RAÍZ	
		K	^{2/} MS	K	MS	K	MS	K
		mg dm ⁻³	g vaso ⁻¹	mg vaso ⁻¹	g vaso ⁻¹	mg vaso ⁻¹	g vaso ⁻¹	mg vaso ⁻¹
GRANITO	^{3/} S/A	96,8	5,79	18,65	3,5	10,61	2,79	4,64
	^{4/} MI	89,4	4,92	15,31	3,13	9,41	2,93	7,71
	^{5/} A	101,7	5,7	17,95	3,55	10,55	2,69	4,97
	^{6/} ML	87	5,51	16,39	2,94	8,86	2,64	4,27
	^{7/} MR	77,2	5,47	16,58	2,81	8,8	2,31	2,15
	média	90,42	5,48	16,97	3,18	9,65	2,67	4,75
VERDETE	S/A	67,4	5,82	17,68	2,96	8,09	2,12	3,27
	MI	67,4	5,56	16,62	2,85	7,54	2,57	3,75
	A	67,4	5,23	16,24	2,58	8,17	1,74	2,49
	ML	109	5,13	16,72	3,68	11,05	2,88	6,12
	MR	96,8	5,71	19,05	3,66	11,14	2,87	6,25
	média	81,6	5,49	17,26	3,14	9,2	2,44	4,38
FONOLITO	S/A	278,1	5,94	18,47	3,15	8,35	2,4	3,89
	MI	241,3	6,11	19,11	3,56	10,66	2,73	5,19
	A	246,2	6,05	18,94	3,48	10,42	2,4	4,12
	ML	469,1	6,18	20,33	3,92	11,75	2,67	6,13
	MR	478,9	6,06	18,84	3,54	10,54	2,87	5,43
	média	342,72	6,07	19,14	3,53	10,34	2,61	4,95
KCI	(*)	121,3	5,99	33,44	5,08	20,84	4,24	16,64

(*) KCI não foi submetido a nenhum tratamento térmico; ^{1/} TT - Tratamentos térmicos; ^{2/} MS – Massa seca; ^{3/} S/A – *in natura* (sem aquecimento); ^{4/} MI – radiação micro-ondas; ^{5/} A – autoclavagem; ^{6/} ML – aquecimento em forno mufla com resfriamento lento; ^{7/} MR – aquecimento em forno mufla com resfriamento rápido.

Pela tabela 5, verifica-se que os teores de potássio no solo para o fonolito foram considerados altos. Segundo Prezotti et al. (2007), para o granito e o verdete, os teores de potássio no solo estão médios. Na tabela 6, a partir do contraste C1, observa-se que não houve diferença significativa entre o tratamento adicional utilizando o KCl e as fontes alternativas quanto aos teores de potássio no solo.

Observando os contrastes C2 e C3, nota-se que os teores de potássio no solo foram significativamente superiores quando se utilizou o fonolito como fonte alternativa de potássio, sendo o verdete a segunda melhor fonte alternativa em termos de liberação de potássio no solo.

Os teores de potássio no solo foram obtidos ao final de 40 dias de cultivo do milho (experimento de casa de vegetação), havendo assim a contribuição das plantas em termos de extração de potássio no solo.

A diferença da quantidade de potássio liberada no solo para fonolito e verdete pode estar associada às características mineralógicas dessas fontes que também influenciam na liberação de potássio, sendo o fonolito composto por microclínio, ortoclásio, andaluzita, nefelina e andesina (Teixeira, et al. 2011) e o verdete constituído por glauconita (principal constituinte), quartzo, clorita serpentina e ilita (Silva, et al., 2012b).

Os dados observados neste capítulo quanto à superioridade do fonolito corroboram com os dados encontrados no capítulo 2 deste estudo, em que o fonolito foi a fonte que mais liberou potássio no meio independente do extrator que foi utilizado.

Tabela 6. Contrastes médios dos teores de K do solo e da produção de matéria seca da parte aérea (folha e colmo) e das raízes, acúmulo de K, na planta, comparando as fontes alternativas

^{1/} Contrastes	SOLO	FOLHA		COLMO		RAÍZ	
	K	MS	K	MS	K	MS	K
C ₁	-50,28	0,31	15,65	1,79	11,11**	1,67	11,95**
C ₂	-121,74**	-0,3	-1,22	-0,15	-0,13	0,15	0,08
C ₃	261,12**	0,58**	1,88**	0,38**	1,15**	0,18	0,18

** significativo a 1% de probabilidade; ^{1/} C₁ = KCl vs (granito + verdete + fonolito); C₂ = granito vs (verdete + fonolito); C₃ = fonolito vs verdete; ^{2/} MS – Massa seca.

Avaliando o efeito dos tratamentos térmicos, no granito, o tratamento que apresentou melhores resultados em termos de teor de potássio no solo (contraste C7) foi o aquecimento em forno mufla com resfriamento lento (tabela 6).

Com relação à concentração de potássio nas plantas de milho, tanto as três fontes alternativas quanto o tratamento adicional (KCl) apresentaram valores abaixo da faixa considerada satisfatória para essa cultura que encontra-se entre 1,7 e 3,5 dag kg⁻¹ (Prezotti et al., 2007). As plantas de milho, de acordo com a fonte de potássio utilizada, apresentaram as seguintes concentrações médias: fonolito 0,80 dag kg⁻¹, o verdete 0,78 dag kg⁻¹, granito 0,79 dag kg⁻¹ e o KCl 1,36 dag kg⁻¹ de potássio.

Relacionando o conteúdo de potássio e a matéria seca em cada compartimento da planta (folhas, colmos e raízes), no contraste C1 nota-se diferença significativa apenas para o conteúdo de potássio nos colmos e raízes (Tabela 5). Nesses compartimentos, as plantas que receberam KCl como fonte de potássio apresentaram maior conteúdo de potássio que as demais parcelas em que o potássio foi fornecido pelas fontes alternativas. As outras variáveis analisadas não apresentaram diferença significativa entre as fontes alternativas e o tratamento adicional que se utilizou o KCl como fonte de potássio.

O maior conteúdo de K nos colmos e raízes para o KCl pode ter ocorrido em função da maior disponibilização de K por esta fonte a curto prazo, já que o KCl é considerado um fertilizante de alta solubilidade.

Mancuso (2012), estudando a utilização da rocha fonolito *in natura* na cultura do café, concluiu que a aplicação dessa fonte alternativa proporcionou incrementos semelhantes aos proporcionados pelo KCl na dose de K₂O recomendada para a cultura. Assim como neste experimento, em que o KCl apresentou diferença significativa apenas no conteúdo de potássio nos colmos e raízes, não apresentando diferença significativa na produção de matéria seca entre esta fonte e as fontes alternativas utilizadas.

Como a coleta das plantas foi realizada aos 40 dias, ainda na fase inicial do desenvolvimento do milho, as fontes alternativas de potássio que possuem

liberação lenta de nutrientes, poderiam ainda liberar maior quantidade de potássio para ser absorvido pelas plantas ao longo do tempo.

A liberação de potássio de forma lenta que ocorre pelas fontes alternativas é vantajosa, principalmente para culturas perenes como o café, por liberar os nutrientes de forma gradual, disponibilizando nutrientes para a planta em todas as fases do seu ciclo e diminuindo o risco de perdas.

Segundo Cola e Simão (2012), resíduos de rochas podem ser empregados como fonte de liberação gradual de nutrientes, o que é uma característica desejável quando se considera o efeito fertilizante mais duradouro e o menor risco de perdas, comparados aos adubos de alta solubilidade, como é o caso do KCl. Mesmo liberando uma quantidade menor de nutrientes em curto prazo, as fontes alternativas de potássio diferentemente das fontes solúveis apresentam elevado poder residual no solo.

Machado et al. (2005) e Resende et al. (2005) constaram que o uso de fontes alternativas de potássio é promissor, devido a essas fontes possuírem liberação gradual de nutrientes e alto poder residual no solo.

Com relação às fontes alternativas, pelo o contraste C2, percebe-se que o granito apresentou resultados significativamente inferiores de matéria seca e conteúdo de potássio nas folhas, colmos e raízes, comparado com o verdete e com o fonolito.

O fonolito foi a melhor fonte alternativa de potássio utilizada neste experimento, apresentando maiores valores de conteúdo de potássio e maior incremento de matéria seca nas folhas e colmos, conforme observado nos contrastes C2 e C3 (Tabela 6) que apresentou valores significativos e positivos.

Esses resultados podem ser explicados pela composição mineralógica dessa fonte alternativa, que está intimamente ligada com a liberação de nutrientes, sendo esta composta, principalmente por microclínio e ortoclásio (KAlSi_3O_8), andaluzita (Al_2SiO_5), nefelina ($(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$) e andesina ($(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$) (Teixeira, et al. 2011).

Para Rao e Khera (1994), o potencial de liberação do potássio contido em rochas, solos e resíduos depende da quantidade de minerais primários e

secundários fontes desse elemento, assim como do seu grau de intemperização. Além disso, a velocidade com que o potássio é liberado depende também do tamanho das partículas.

Segundo Kalinowski (1997), o conhecimento das taxas e dos mecanismos de dissolução dos minerais constituintes das rochas contribui para melhor conhecimento da liberação de cátions, como o potássio.

Mancuso (2012), estudando a utilização do fonolito *in natura* no café, concluiu que a aplicação dessa fonte alternativa aumentou a produtividade do café, proporcionando incrementos semelhantes ao proporcionados pelo KCl na dose de K₂O recomendada para a cultura, sendo assim, o fonolito foi eficiente em fornecer K para a cultura do café. Silva et al. (2010), estudando o mesmo material como fonte de potássio para o milho, também concluíram que o fonolito foi eficiente no fornecimento de potássio para essa cultura.

Tabela 7. Contrastes médios dos teores de K do solo e da produção de matéria seca da parte aérea (folha e colmo) e das raízes, acúmulo de K, na planta, comparando as fontes alternativas

FONTES	^{1/} CONTRASTES	SOLO	FOLHA		COLMO		RAÍZ	
		K	^{2/} MS	K	MS	K	MS	K
GRANITO	C ₄	7,98	0,39	2,09	0,39	1,2	0,15	-0,13
	C ₅	17,17	0,4	1,86	0,59*	1,53	0,06	0,25
	C ₆	7,3	-0,57	-1,17	0,25	0,58	0,46	4,50**
	C ₇	9,80**	0,04	-0,19	0,13	0,06	0,33*	2,12**
VERDETE	C ₄	-17,75	0,42	0,53	-0,23	-1,38	-0,39	-1,38
	C ₅	-23,67**	-0,24	-1,23	-0,81**	-1,74	-1,04**	-2,89**
	C ₆	-35,5**	0,14	-1,26	-0,82**	-3,56**	-0,31	-2,44**
	C ₇	12,2**	-0,57**	-2,33**	0,01	-0,09	0,02	-0,13
FONOLITO	C ₄	-80,78**	-0,16	-0,83	-0,47	-2,49*	-0,26	-1,33
	C ₅	-150,23**	-0,07	-0,48	-0,19	-0,56	-0,36	-1,47
	C ₆	-232,70**	-0,01	-0,47	-0,18	-0,49	-0,04	-0,6
	C ₇	-9,80**	0,12	1,49	0,38**	1,20**	-0,2	0,69**

* significativo a 5% de probabilidade, ** significativo a 1% de probabilidade; ^{1/} C₄ = *in natura* (sem aquecimento) vs (Autoclave + Micro-ondas + Mufla resfriamento lento + Mufla resfriamento rápido); C₅ = Autoclave vs (Micro-ondas + Mufla resfriamento lento + Mufla resfriamento rápido); C₆ = Micro-ondas vs (Mufla resfriamento lento + Mufla resfriamento rápido); C₇ = Mufla resfriamento lento vs Mufla resfriamento rápido; ^{2/} MS - Massa seca.

O verdete apresentou melhores resultados quando submetido ao aquecimento em forno mufla, sendo que o teor de potássio no solo apresentou valores significativamente maiores, quando o resfriamento foi realizado de forma lenta. Os melhores resultados do verdete, quanto submetidos aos tratamentos em forno mufla, podem estar associados ao fato desses tratamentos proporcionarem um maior aquecimento do material (600 °C) e maior liberação de potássio por essa fonte alternativa no solo.

No fonolito, os teores de potássio no solo foram significativamente superiores no tratamento térmico com aquecimento em forno mufla com resfriamento rápido (contraste C7).

Observando o efeito dos tratamentos térmicos nas variáveis relacionadas às plantas de milho, no granito, o tratamento que apresentou melhores resultados foi o aquecimento em forno mufla com resfriamento lento (Tabela 7), apresentando valores significativamente maiores de matéria seca e conteúdo de potássio nas raízes (contraste C7). O maior conteúdo de potássio e acúmulo de matéria seca nas raízes, no granito submetido ao tratamento em forno mufla com resfriamento lento, pode estar associado à maior disponibilidade de potássio no solo por esta fonte alternativa, quando associada a este tratamento térmico.

O conteúdo de potássio nas raízes foi significativamente maior quando o granito foi submetido ao tratamento térmico em forno micro-ondas (contraste C6). Na matéria seca dos colmos do milho ocorreu incremento significativo apenas nas parcelas em que o granito foi submetido à autoclavagem (contraste C5). As demais variáveis analisadas não apresentaram diferença significativa entre os tratamentos térmicos aplicados a essa fonte alternativa.

Machado (2012), por meio da autoclavagem em resíduos de rochas ornamentais (granito), utilizando ataque químico, concluiu que a autoclave proporciona maior liberação de potássio comparada aos tratamentos utilizando o forno mufla. Esse autor associa esse resultado ao aumento da solubilização da sílica e consequente liberação de potássio pelo colapso ou deformação da estrutura do mineral, causada pelo aumento da pressão.

O verdete apresentou melhores resultados quando submetido ao aquecimento em forno mufla, sendo que as variáveis relacionadas às folhas (matéria seca e conteúdo de potássio) foram significativamente superiores, quando o resfriamento foi realizado de forma rápida.

Nas raízes, os tratamentos em que se utilizou o verdete como fonte alternativa de potássio, o incremento de matéria seca foi significativamente maior nos tratamentos em forno micro-ondas e em forno mufla (contraste C5), não havendo diferença significativa entre os três tratamentos térmicos (contrastes C6 e C7). O conteúdo de potássio nas raízes foi significativamente maior nos tratamentos realizados em forno mufla, independente do tipo de resfriamento realizado.

Para as variáveis relacionadas aos colmos do milho (conteúdo do potássio e matéria seca), o verdete submetido aos tratamentos térmicos realizados em forno mufla apresentou valores significativamente maiores aos outros tratamentos térmicos, porém não houve diferença significativa entre os tipos de resfriamento relacionados aos tratamentos no forno mufla (resfriamento lento e resfriamento rápido) (contraste C7). Os melhores resultados do verdete, quanto submetido aos tratamentos em forno mufla, podem estar associados ao fato de esses tratamentos proporcionarem um maior aquecimento do material (600 °C), essa temperatura proporcionou maior disponibilidade de potássio por essa fonte alternativa às plantas.

De acordo com Fontes (2012), a temperatura afeta a velocidade das reações químicas. Praticamente todas as reações são aceleradas quando a temperatura é aumentada. O aumento da velocidade das reações ocasionado pela elevação da temperatura favorece a liberação de potássio por esses materiais.

No fonolito, o tratamento com aquecimento em forno mufla com resfriamento lento proporcionou melhores resultados (contraste C7), tanto nas variáveis matéria seca e conteúdo de potássio dos colmos quanto no conteúdo de potássio nas raízes, apresentando valores significativamente superiores aos associados a esse material submetido aos outros tratamentos térmicos. Para as variáveis avaliadas nas folhas (matéria seca e conteúdo de potássio) e

matéria seca das raízes, não houve diferença significativa entre os tratamentos térmicos aplicados ao fonolito (contrastes C4, C5, C6 e C7). Os teores de potássio no solo foram significativamente superiores no tratamento térmico com aquecimento em forno mufla com resfriamento rápido (contraste C7).

Segundo Machado (2012), essa diferença pode estar relacionada à mineralogia do material, uma vez que a temperatura afeta a estabilidade dos minerais constituintes das rochas, podendo assim, aumentar a solubilidade de um em detrimento ao outro, dependendo do tipo e teor de minerais que compõem cada rocha. Assim, rochas que possuem em sua estrutura minerais mais facilmente intemperizáveis tendem a solubilizar de maneira mais rápida os nutrientes.

Analisando a tabela 7, é possível observar que os tratamentos térmicos em que se utilizou o aquecimento em forno mufla foram os que mais influenciaram as variáveis analisadas, principalmente quando as fontes alternativas foram resfriadas de forma lenta (contraste C 7).

Esse resultado pode ser explicado pela temperatura que essas fontes alternativas foram submetidas (600 °C), nessa temperatura, ocorrem alterações nos minerais constituintes das rochas, transformando-os em formas mais facilmente solubilizáveis, liberando maior quantidade de nutrientes para serem absorvidos pelas plantas.

Conclusões

- Dentre as fontes alternativas de potássio, o fonolito disponibilizou mais potássio às plantas de milho.
- O conteúdo de potássio nas folhas foi maior nas plantas que receberam o fonolito como fonte alternativa de potássio.
- O conteúdo de potássio nas folhas e a matéria seca das folhas e raízes não foram influenciados pelos tratamentos térmicos, ao qual o fonolito foi submetido.
- O incremento de matéria seca na parte aérea foi maior para os tratamentos utilizando o fonilto como fonte alternativa de nutrientes.
- Nos colmos e raízes do milho, o conteúdo de potássio foi maior para o tratamento adicional utilizando como fonte de potássio o KCl do que quando se utilizou as fontes alternativas.
- Para o verdete, o tratamento térmico em forno mufla com resfriamento rápido foi superior aos demais tratamentos térmicos.
- No granito, em geral, não foi possível observar superioridade de nenhum dos tratamentos térmicos sobre os demais.
- Para o fonolito, destacou-se o tratamento térmico em forno mufla com resfriamento lento.
- A influência das fontes alternativas nas variáveis analisadas seguiu a seguinte ordem: fonilto > verdete > granito.

Referências

- ALMEIDA, B.G.; DONAGEMMA, G.K.; RUIZ, H.A.; BRAIDA, J.A.; VIANA, J.H.M.;... Padronização de Métodos para Análise Granulométrica no Brasil. Comunicado Técnico 66. ISSN 1517-5685, Rio de Janeiro, RJ, Dezembro, 2012.
- ARAÚJO, M.S. Estudo do uso de rocha potássica como fertilizante de liberação lenta – Projeto de graduação (Graduação em Engenharia Metalúrgica) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Rio de Janeiro, 2010.
- BADR, M.A.; SHAFEI, A.M.; SHARAF-EL-DEEN, S.H. The dissolution of K and P-bearing minerals by silicate dissolving bacteria and their effect on sorghum growth. Research Journal of Agriculture and Biological Sciences. 2:5-11, 2006.
- BIGHAM, J. M.; BHATTI, T. M.; VUORINEN, A.; TUOVINEN, O. H. Dissolution and structural alteration of phlogopite mediated by proton attack and bacterial oxidation of ferrous iron. Hydrometallurgy, 59:301 – 309, 2001.
- BOWEN, N.L. The reaction principles in petrogenesis. Journal of Geology, 30:177-198, 1922.
- BOWEN, N.L. The evolution of the igneous rocks. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1928.
- CALVARUSO, C.; TURPAULT, M-P.; FREY-KLETT, P. Root-Associated Bacteria Contribute to Mineral Weathering and to Mineral Nutrition in Trees: a Budgeting Analysis. Applied And Environmental Microbiology 72:1258–1266, 2006.
- CASEY, W.H. & BUNKER, B. The leaching of mineral and glass surfaces during dissolution. In: HOCELLA JR., M.F.; WHITE, A. (Ed.). Mineral-water interface geochemistry. Washington: Mineralogical Society of American, 397-426 p. (Reviews in Mineralogy, v. 13),1990.

- COLA, G.P.A. & SIMÃO, J.B.P. Rochagem como forma alternativa de suplementação de potássio na agricultura agroecológica. *Revista Verde*, 7:01-10, 2012.
- DUARTE, W. M. Potencial das rochas flogopitito, granito e sienito na disponibilização de potássio em solos. Dissertação (mestrado). Centro de Ciências Agroveterinárias / UDESC. Lages, 43 p. 2010.
- DUTRA, L. G. Minerais potássicos, acidificados ou não, utilizados como fontes de nutrientes para o milho (*Zea mays* L.) em casa de vegetação. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 83 p. 1980.
- EICHLER, V. & LOPES, A. S. Disponibilidade do potássio do verdete de Abaeté, calcinado com e sem calcário magnesiano, para a cultura do milho (*Zea mays* L.), em solo de textura argilosa. *Ciência e Prática*, 7:136-146.1983.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro- RJ). Manual de Métodos de Análise de Solo. 2.ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 212 p., 1997.
- FAQUIN, V. Efeito do tratamento térmico do sienito nefelínico adicionado de calcário dolomítico, na disponibilidade de potássio ao milho (*Zea mays* L.), em casa de vegetação. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba. 115 p. 1982.
- FERREIRA, D.F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. *Revista Científica Symposium*, Lavras, 6:36-41, 2008.
- FONTES, M.P.F. Intemperismo de rochas e minerais. In: J.C. Ker; N. Curi; C.E.G.R. Schaefer; P. Vidal-Torrado. (Org.). *Pedologia - Fundamentos*. 1ed.Viçosa, M.G.: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1:171-206, 2012.
- FRANCISCO, E.A.B.; PROCHNOW, L.I.; TOLEDO, M.C.M. & FERRARI, V.C.; JESUS, S.L. Thermal treatment of aluminous phosphates of the crandallite group and its effect on phosphorus solubility. *Sci. Agric.* (Piracicaba, Braz.), 64:269-274, Maio/Junho 2007.

- FREIRE, J. C.; RIBEIRO, M. A. V.; BAHIA, V. G.; LOPES, A. S. & AQUINO, L. H. Resposta do Milho Cultivado em Casa de Vegetação a Níveis de Água em Solos da Região de Lavras (MG). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 4:5-8, 1980.
- GONÇALVES, A.S.F.; MARTINS, V.; MARCHI, G.; GUILHERME, L.R.G.; MARTINS, E.S. Estudo da Solubilidade de uma fonte não convencional de potássio para fins agrícolas. *Fertbio 2012*, Maceió, Al, 2012.
- KALINOWSKI, B.E. Dissolution kinetics and alteration products of micas and epidote in acidic solutions at room temperature. Doctoral (thesis) Stockholm University, Stockholm, 62 p. 1997.
- LEITE, P.C. Efeitos de tratamentos térmicos em misturas de verdete de Abaeté, fosfato de Araxá e calcário magnesiano, na disponibilidade de potássio e fósforo. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras. 146 p. 1985.
- LOPES, A. S.; Freire, J. C.; Aquino, L. H. & Felipe, M. P. Contribuição ao estudo da rocha potássica - Verdete de Abaeté (Glauconita) para fins agrícolas. *Agros*, 2:32-42. 1972.
- MACHADO, R.V.; Liberação de potássio de resíduos de rochas ornamentais: efeito de tratamentos químicos e térmicos – Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2012.
- MACHADO, C. T. T.; RESENDE, A. V.; MARTINS, E. S.; SOBRINHO, D. A. S.; NASCIMENTO, M. T.; FALEIRO, A. S. G.; LINHARES, N. W.; SOUZA, A. L. e CORAZZA, E. J. Potencial de Rochas Silicáticas no Fornecimento de Potássio para Culturas Anuais: II. Fertilidade do Solo e Suprimento de Outros Nutrientes. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 30. Recife, Anais. Recife: UFRPE/SBCS, (CD-rom), 2005.
- MANCUSO, M.A.C. Fontes e doses de potássio na cultura do café (*Coffea arabica* L.) – Dissertação (Mestrado em Agronomia) UNESP – Botucatu, SP, 71 p., 2012.

- MARTINS, J.C.; MARTINS, E.S. & REATTO, A. Revisão de intemperismo de micas – Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 48 p., 2004.
- NASCIMENTO, M. & LOUREIRO, F.E.L. Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 66 p., Série Estudos e Documentos, 61, 2004.
- NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L.; BARROS, N.F. ENSAIO EM AMBIENTE CONTROLADO. IN: OLIVEIRA, A.J.; GARRIDO, W.E.; ARAÚJO, J.D.; LOURENÇO, S. (Eds.). Métodos de Pesquisa em Fertilidade do Solo. Brasília: EMBRAPA-SEA, Brasília, Df. 189-255 p., 1991.
- PÁDUA, E.J. Rochagem como adubação complementar para culturas oleaginosas – Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.
- PREZOTTI, L. C.; GOMES, J. A.; DADALTO, G. G.; OLIVEIRA, J. A. Manual de Recomendação de Calagem e Adubação para o Estado do Espírito Santo – 5^a aproximação. Vitória: SEEA/INCAPER/CEDAGRO, 305 p., 2007.
- RAO, S.C. & KHERA, M.S. Potassium replenishment capacity of soil at their minimal exchangeable K in relations to clay mineralogy. Z. Pflanz., 157:467-470, 1994.
- RESENDE, A.V.; MARTINS, E.S.; OLIVEIRA, C.G.; SENA, M.C.; MACHADO, C.T.T.; KINPARA, D.I. & OLIVEIRA FILHO, E.C. Suprimento de potássio e pesquisa de uso de rochas “in natura” na agricultura brasileira. *Espaço & Geografia*, 9:19-42. 2006.
- RESENDE, A. V.; MACHADO, C. T. T.; MARTINS, E. S.; NASCIMENTO, M. T.; SOBRINHO, D. A. S.; FALEIRO, A. S. G.; LINHARES, N. W.; SOUZA, A. L. E CORAZZA, E. J. Potencial de Rochas Silicáticas no Fornecimento de Potássio para Culturas Anuais: I. Respostas da Soja e do Milheto. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 30. Recife, Anais. Recife: UFRPE/SBCS. 2005 (CD-rom).

- RIBEIRO, L.S., SANTOS, A. R. & SOUZA, L.F.S. Rochas silicáticas portadoras de potássio como fontes do nutriente para as plantas solo, *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34:891-897, 2010.
- RIBEIRO, L.S.; SANTOS, A.R.; SOUZA, L. F. DA S.; MAGALHÃES, A.F. J. & SOUZA, J.S. Alterações químicas de um Latossolo Amarelo causado por rochas silicáticas. In: *Reunião Brasileira de Manejo e Conservação do Solo*, 16, 2006, Aracaju, Sergipe, Anais..., CDROM. Aracaju, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2006.
- SANTOS, E. A. Efeito da Acidificação do Verdete de Abaeté na Disponibilidade do Potássio para Milho (*Zea mays* L.) em Casa de Vegetação. 126p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, 1984.
- SILVA, A.A.S.; MEDEIROS, M.E.; SAMPAIO, J.A.; GARRIDO, F.M.S. Síntese e caracterização de materiais com liberação controlada de potássio: efeito da ativação mecanoquímica. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2012a.
- SILVA, A.A.S.; MEDEIROS, M.E.; SAMPAIO, J.A.; GARRIDO, F.M.S. Caracterização do verdete de cedro de Abaeté para o desenvolvimento de um material com liberação controlada de potássio. *Revista Holos*, ano 28, 5:42-51, 2012b.
- SILVA, A.O.; MANCUSO, M.A.C.; NETO, J.F.; COSTA, C.H.M.; MENEGALE, M.L.C.; CASTRO, G.S.A.; SORATTO, R.P.; CRUSCIOL, C.A.C. Nutrição da cultura do milho em função de doses de fertilizante potássico agrícola a partir de rocha fonolito. XXVIII Congresso Brasileiro de Milho e Sorgo – Potencialidades, Desafios e Sustentabilidade. Goiânia, GO, Brasil, 2155-2159 p., 2010.
- SILVA, D.J., MENDES, A.M.S., SILVA, D.O.M., LINS, M.A., & SILVA, E.R. Potencial de um resíduo de mineração de flogopitito na liberação de nutrientes. i. características químicas do solo. XXXII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Cruz das Almas, Bahia, 2009.

- TEIXEIRA, A.M.S.; SAMPAIO, J.A.; GARRIDO, F.M.S.; MEDEIROS, M.E.
Avaliação da rocha fonolito como fertilizante alternativo de potássio.
Revista Holos ISSN 1807-1600, ano 28, 5:21-33, 2012.
- TEIXEIRA, A.M.S.; SAMPAIO, J.A.; GARRIDO, F.M.S.; MEDEIROS, M.E.
Technological Characterization of Phonolite Rock to be Applied as
Source of Nutrients to the Brazilian Agriculture. in EPD Congress 2011
(eds S. N. Monteiro, D. E. Verhulst, P. N. Anyalebechi and J. A.
Pomykala), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. 1:81-86, 2011.
- YUAN, L.; HUANG, J.; LI, X.; CHRISTIE, P. Biological mobilization of potassium
from clay minerals by ectomycorrhizal fungi and eucalypt seedling roots.
Plant and Soil 262:351–361, 2004.

APÊNDICES

Apêndice 1. Análise de variância do potássio extraído dos materiais rochosos em função dos tratamentos aplicados em experimento de laboratório.

FONTE DE VARIAÇÃO	QUADRADO MÉDIO			CV(%)
	TRATAMENTOS	BLOCOS	RESÍDUO	
K	30942646	639,86	288,17	0,84
GL	59	3	177	-

Apêndice 2. Análise de variância do potássio extraído e massa seca das folhas, Colmos e raízes do milho e do solo em experimento em casa de vegetação em função dos tratamentos aplicados

FONTE DE VARIAÇÃO		QUADRADO MÉDIO			CV(%)
		BLOCOS	TRATAMENTOS	RESÍDUO	
FOLHA	MS	0,54	0,33	0,22	8,2
	K	66,72	4,86	2,45	8,42
COLMO	MS	1,82	0,01	0,04	6,37
	K	40,41	0,26	0,65	7,96
RAÍZ	MS	1,34	0,34	0,09	11,62
	K	44,39	1,35	0,4	12,08
SOLO	K	735,09	0,15	0,71	5,21
	GL	3	16	48	-